

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

POUR OBTENIR

LE TITRE DE DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

(MENTION SCIENCES)

PAR

Paul KIENZLÉ

Ingénieur-Chimiste de l'École supérieure de Chimie
de Mulhouse

1^{re} THÈSE. — Contribution à l'Étude des Composés Diazoïques stables :
Les Diazoguanidines ; les Diazosulfones.

2^e THÈSE. — Propositions données par la Faculté.

Soutenues le *11 juillet* 1934, devant la Commission d'examen

Président : M. G. BLAISE

Examineurs : { M. P. AUGER
 { M^{me} RAMART-LUCAS

PARIS

IMPRIMERIE DE LA FACULTÉ DE MÉDECINE

JOUVE & C^{ie}, ÉDITEURS

15, RUE RACINE, 15

1934

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

POUR OBTENIR

LE TITRE DE DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

(MENTION SCIENCES)

PAR

Paul KIENZLÉ

Ingénieur-Chimiste de l'École supérieure de Chimie
de Mulhouse

1^{re} THÈSE. — Contribution à l'Étude des Composés Diazoïques stables :
Les Diazoguanidines ; les Diazosulfones.

2^e THÈSE. — Propositions données par la Faculté.

Soutenues le

1934, devant la Commission d'examen

Président : M. G. BLAISE

Examineurs : { M. P. AUGER
M^{me} RAMART-LUCAS

PARIS

IMPRIMERIE DE LA FACULTÉ DE MÉDECINE

JOUVE & C^{ie}, ÉDITEURS

15, RUE RACINE, 15

1934

FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

MM.

Doyen honoraire . . . M. MOLLIARD.

Doyen. C. MAURAIN, *Professeur*, Physique du globe.

<i>Professeurs honoraires</i>	H. LE CHATELIER.	LÉON BRILLOUIN.
	H. LEBESGUE.	E. GOURSAT.
	A. FERNBACH.	WALLERANT.
	A. LEDUC.	GUILLET.
	EMILE PICARD.	PÉCHARD.
	Rémy PERRIER.	FREUNDLER.

PROFESSEURS

P. JANET. T	Electrotechnique générale.	G. BRUHAT.	Physique.
G. BERTRAND. T	Chimie biologique.	E. DARMOIS.	Physique.
M ^{me} P. CURIE. T	Physique générale et radio-activité.	A. DEBIERNE.	Radioactivité.
M. CAULLERY. T	Zoologie (Evolution des êtres organisés).	A. DUFOUR. T	Physique (P. C. N.).
G. URBAIN. T	Chimie générale.	L. DUNOYER.	Optique appliquée.
Emile BOREL. T	Calcul des probabilités et Physique mathém.	A. GUILLIERMOND. T	Botanique (P. C. N.)
L. MARCHIS. T	Aviation.	M. JAVILLIER.	Chimie biologique.
Jean PERRIN. T	Chimie physique.	L. JOLEAUD.	Paléontologie.
H. ABRAHAM. T	Physique.	ROBERT-LÉVY.	Zoologie.
E. CARTAN. T	Géométrie supérieure.	H. MOUTON.	Chimie physique.
M. MOLLIARD. T	Physiologie végétale.	F. PICARD.	Zoologie (Evolution des êtres organisés).
L. LAPICQUE. T	Physiologie générale.	Henri VILLAT. T	Mécanique des fluides et applications.
E. VESSIOT. T	Théorie des fonctions et théorie des transformations.	Ch. JACOB. T	Géologie.
A. COTTON. T	Physique.	P. PASCAL. T	Chimie minérale.
J. DRACH. T	Analyse supérieure.	M. FRÉCHET. T	Calcul différentiel et calcul intégral.
Charles FABRY. T	Physique.	E. ESCLANGON. T	Astronomie.
Charles FÉREZ. T	Zoologie.	M ^{me} RAMART-LUCAS.	Chimie organique.
Léon BERTRAND. T	Géologie structurale et géologie appliquée.	H. BÉGHIN. T	Mécanique physique et expérimentale.
E. BLAISE. T	Chimie organique.	FOCH.	Mécanique expérimentale des fluides.
R. LESPIEAU. T	Théories chimiques.	PAUTHENIER.	Physique (P. C. N.).
P. PORTIER. T	Physiologie comparée.	De BROGLIE. T	Théories physiques.
E. RABAUD. T	Biologie expérimentale.	CHRÉTIEN.	Optique appliquée.
P.-A. DANGEARD. T	Botanique.	P. JOB.	Chimie générale.
V. AUGER. T	Chimie appliquée.	LABROUSTE.	Physique du Globe.
M. GUICHARD.	Chimie minérale.	PRENANT.	Zoologie.
Paul MONTEL. T	Mécanique rationnelle.	VILLEY.	Mécanique physique et expérimentale.
P. WINTREBERT. T	Anatomie et histologie comparées.	BOHN.	Zoologie (P. C. N.).
L. BLARINGHEM. T	Botanique.	COMBES.	Botanique (P. C. N.).
O. DUBOSCQ. T	Biologie maritime.	GARNIER.	Mécanique rationnelle.
G. JULIA. T	Mécanique analytique.	PÉRÈS.	Mécanique des fluides.
C. MAUGUIN. T	Minéralogie.	HACKSPILL.	Chimie (P. C. N.).
A. MICHEL-LÉVY.	Pétrographie.	LAUGIER.	Physiologie générale.
H. BÉNARD. T	Mécanique expérimentale des fluides.	TOUSSAINT.	Technique Aéronautique.
A. DENJOY.	Calcul différentiel et calcul intégral.	M. CURIE.	Physique (P. C. N.).
L. LUTAUD. T	Géographie physique et géologie dynamique.	G. RIBAUD. T	Hautes températures.
Eugène BLOCH. T	Physique théorique et physique céleste.	CHAZY.	Mathématiques.
		GAULT.	Chimie (P. C. N.).
		CROZE.	Physique.
		DUPONT.	Chimie (P. C. N.).
		LANQUINE.	Géologie.

Secrétaire...... A. PACAUD.

Secrétaire honoraire.... D. TOMBECK.



A MES CHERS PARENTS

AVANT-PROPOS

Le présent travail a été exécuté à l'Ecole Supérieure de Chimie de Mulhouse sous la direction de M. BATTEGAY, Directeur de l'Ecole.

Qu'il me soit permis d'exprimer à mon maître ma profonde reconnaissance pour le bienveillant intérêt qu'il n'a cessé de me témoigner et pour le profit inappréciable que j'ai pu tirer de ses conseils éclairés.

Mes remerciements s'adressent également à mes anciens professeurs, pour leur précieux enseignement dont j'ai été heureux de pouvoir bénéficier.

Contribution à l'Étude
des Composés Diazoïques stables :
Les Diazoguanidines ; les Diazosulfones.

INTRODUCTION

L'emploi des composés diazoïques stables dans la production des couleurs azoïques insolubles, a pris, ces dernières années, en teinture et en impression, une importance relativement considérable.

La première tentative de substituer aux sels de diazonium des composés diazoïques stables, remonte à l'emploi des isodiazotates (nitrosamines) qui offrent sur les sels de diazonium l'avantage de pouvoir être mélangés sans copulation prématurée, par exemple, aux naphthols, et de ne s'unir à ces derniers qu'à la suite d'une neutralisation de l'alcali. Celui-ci est en effet indispensable pour protéger l'existence des isodiazotates.

Leur utilisation n'a toutefois trouvé une application définitive et générale, qu'à partir du moment où le naphthol, qui était primitivement le seul terme de copulation industriellement appliqué, fut remplacé par certaines arylanilides, par exemple, de l'acide 2, 3-oxynaphtoïque. Plus avantageuses que le β -naphthol, ces arylanilides mélangées à certains isodiazo-

tates, fournissent tous les représentants de la famille de plus en plus nombreuse des « *Couleurs Rapides Solides* » (1).

Depuis quelques années, le groupe des composés diazoaminés, dont la stabilité en milieu neutre ou alcalin est également remarquable, fournit un type de diazoïques, qui est préconisé pour le même emploi. Il constitue, mélangé à un terme de copulation approprié les couleurs dites « *Rapidogènes* » (1). Celles-ci s'appliquent d'après le même principe que les couleurs rapides solides, mais elles offrent sur ces dernières l'avantage de ne pas exiger pour leur conservation un milieu alcalin caustique.

Nous avons enfin la série des « *Couleurs Rapidazols* » (1) qui sont des mélanges de certains diazosulfonates avec l'une ou l'autre des arylanilides précitées. Ces Couleurs Rapidazols ont la particularité de conduire par copulation aux couleurs azoïques à la suite d'une élévation de température dans une atmosphère saturée de vapeur d'eau (vaporisage).

Dans le présent travail, où nous résumons d'une façon plus générale, dans un premier chapitre, l'historique de l'application, en teinture et en impression, des composés diazoïques stables, nous étudions par la suite, les *diazoguanidines* et les *diazosulfones*. Celles-ci également stables et passives en milieu neutre ou légèrement alcalin, se copulent en milieu acide acé-

(1) Voir Partie théorique.

tique ou formique avec les naphtols, et présentent de ce fait dans leur réactivité une certaine similitude avec les composés diazoaminés mentionnés.

L'étude des diazoguanidines fait l'objet du deuxième chapitre, où nous décrivons leur préparation et leur aptitude à la copulation.

Le troisième chapitre est consacré aux diazosulfones dans le même ordre d'idées.

L'ensemble de ces trois chapitres, qui constituent la partie théorique, est suivi d'une partie expérimentale.

PARTIE THÉORIQUE

CHAPITRE PREMIER

Historique.

Sels de diazonium stables et solides.

L'application industrielle des couleurs azoïques insolubles produites sur fibre, implique, en principe, au moment de leur formation, l'utilisation d'une solution aqueuse d'un sel de diazonium, qui est copulé avec un naphthol approprié. Les sels de diazonium présentent toutefois, très fréquemment, en particulier en solution neutre ou faiblement acide, convenant à la copulation, un degré de stabilité, qui n'est que relativement peu accusé. Cela est notamment le cas pour les chlorures et sulfates facilement solubles et qui résultent du procédé de diazotation habituellement en usage. Lorsqu'il s'agit de diazoter des amines peu basiques, ce procédé prend très souvent une allure délicate.

On s'était en conséquence préoccupé, dès le début de l'utilisation des couleurs azoïques insolubles, de

lever ces difficultés et de rechercher des sels de diazonium à l'état solide et stable, qui par simple dissolution dans l'eau, fournissent des solutions prêtes à l'emploi sans subir une décomposition intempestive.

En limitant le problème à la recherche de sels de diazonium solides et stables, qui ne sont pas substitués dans le noyau benzénique ni par un groupe sulfonique, ni par un groupe carboxyle, nous pouvons, dans une certaine mesure, grouper les différentes solutions de ce problème de la façon suivante :

1° Sels de diazonium comportant des anions spéciaux ;

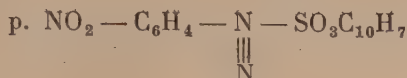
2° Sels de diazonium constituant des sels complexes doubles, tels que des aluns, des chlorozincates, des chlorostannates, etc... ;

3° Sels de diazonium, dont la stabilité est due à la structure spéciale du radical carboné dans le cation.

Les sels de diazonium solides et stables, les plus anciennement pris en considération, sont ceux du premier groupe, que P. Becker (1) en 1893, obtient par l'action de l'acide α -naphtalènesulfonique sur des chlorures ou sulfates de diazonium. Il en résulte des composés stables bien moins solubles et qui précipitent. Le « *Rouge Diazo* », par exemple, des Fabriques de Produits chimiques de Thann et de Mulhouse,

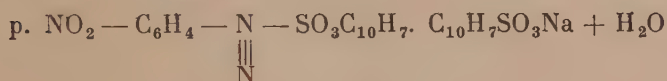
(1) D. R. P. 92237 Frdl., IV, p. 679 (1894-1897).

représente l' α -naphtalènesulfonate de p-nitro-phényl-diazonium.



lequel n'a eu cependant qu'un intérêt limité à cause de son trop grand manque de solubilité.

Pour augmenter la solubilité de ce genre de sels de diazonium, O. N. Witt (1) emploie, il est vrai bien plus tard en 1912, à la place de l'acide α -naphtalène-sulfonique, son isomère β . Celui-ci, contrairement à l'acide α -naphtalènesulfonique présente la particularité de conduire avec le diazo de la p-nitraniline par exemple, à un sel double, doué d'une parfaite solubilité, qui renferme à côté du sel de diazonium, une molécule supplémentaire de β -naphtalènesulfonate de sodium et une molécule d'eau :



Le sel de diazonium qui en résulte est fabriqué sous le nom de « *Paranil A* » par les Etablissements Bayer de Leverkusen.

La solubilité des sels de diazonium préparés d'après le même principe, peut également être réalisée, en utilisant des acides naphtalénepolysulfoniques (2), voire même des dérivés polysulfonés du β -naphtol (3).

(1) D. R. P. 264268 Frdl., XI, p. 370 (1912-1914).

(2) D. R. P. 94280 Frdl., IV, p. 680 (1894-1897).

(3) D. R. P. 92169 Frdl., IV, p. 684 (1894-1897).

Pratiquement, ce serait notamment à l'aide d'acides naphthalènedisulfoniques, que l'obtention de certains sels de diazonium serait effectuée actuellement (1).

D'autre part, l'emploi du produit appelé « *Paradurrol* » illustre l'utilisation d'un naphthalènetrisulfonate de sodium, que les Etablissements Bayer (2) préconisent d'ajouter à n'importe quelle solution de sel de diazonium pour le stabiliser.

Dans le même ordre d'idées et plus récemment, certains brevets mentionnent la possibilité d'obtenir des sels de diazonium stables au moyen des dérivés di- et polysulfonés du benzène, du diphenyl et de leurs dérivés halogénés (3).

Ce premier groupe de sels de diazonium stables comprend également les thiosulfates (4), les ferro et ferricyanures (5), les borofluorures de diazonium (6).

Parmi ces derniers, qui, en général, sont trop peu solubles, seuls les borofluorures, très facilement accessibles et particulièrement stables, tout en étant relativement assez solubles, semblent être pratiquement utilisés.

En ce qui concerne le deuxième groupe de sels de diazonium solides et stables, caractérisés par la nature

(1) Conférence de M. E. Sack, Annuaire 1933 de l'Ecole Supérieure de Chimie de Mulhouse.

(2) D. R. P. 263431 Frdl., XI, p. 370 (1912-1914).

(3) F. P. 697425 C. 1931, II, p. 1638 ; F. P. 717193 C. 1932, I, p. 1715.

(4) D. R. P. 80652 Frdl., IV, p. 676 (1894-1897).

(5) D. R. P. 532402 C., 1932, II, p. 775.

(6) H. Bart, D. R. P. 281055 Frdl., XII, p. 311 (1914-1916) ; D. R. P. 478031 Frdl., XVI, p. 900 (1931).

complexe de sels doubles, ils semblent avoir été conçus, en premier lieu, par M. v. Gallois (1). Cet auteur envisage, au moyen de sulfate d'aluminium, la préparation de sels complexes dans le genre des aluns,



où M représente le radical diazonium jouant, sans doute, le rôle du groupe ammonium ou des éléments de potassium ou de sodium dans les aluns habituels. Contrairement aux prévisions de créer ainsi des composés peu solubles, les aluns obtenus demandent pour leur séparation à l'état solide, à être préparés tout d'abord en solution concentrée, puis à être additionnés d'un excès de sulfate d'aluminium anhydre pour capter une partie de l'eau de la solution et enfin à être évaporés à sec sous vide. Ce procédé a donné naissance à des produits appréciés, fabriqués par les Farbwerke Hoechst sous le nom de « *Couleur Azophor* », par exemple le « *Rouge Azophor P. N.* » (p. nitraniline), le « *Rose Azophor A* » (o. anisidine), le « *Bleu Azophor D* » (dianisidine).

Ce même procédé se retrouve, partiellement du moins et sans donner naissance à des sels complexes, dans la fabrication du « *Nitrazol C* » (2), où la solution concentrée et fortement acide du sulfate de p-nitrophényldiazonium est simplement additionnée de sulfate de sodium anhydre, qui capte l'eau et transforme l'excès d'acide sulfurique en bisulfate.

(1) D. R. P. 85387 Frdl., IV, p. 673 (1894-1897).

(2) D. R. P. 97933 Frdl., V, p. 482 (1897-1900).

A la même époque, les Fabriques de Produits chimiques de Thann et de Mulhouse, mettent sur le marché les « *Rouge, Grenat et Puce Naphtol Pâte* », qui sont des chlorozincates des diazos de la β -naphtylamine, de l' α -naphtylamine et de la tolidine (1). Les composés sont stables, peu solubles, et de ce fait, assez facilement accessibles.

Deux ans plus tard, les Farwerke Hoechst utilisent également ce même principe qu'ils ont d'ailleurs breveté (2).

Par leur brevet, ces Etablissements se limitent à la préparation de composés diazoïques dérivant des bases aminoazoïques et diaminoazoïques.

Ce n'est que depuis 1923, que l'emploi des chlorozincates s'est généralisé davantage (3).

La généralisation est devenue possible à la suite de l'observation importante, que la plupart des chlorozincates facilement solubles dans l'eau, peuvent être séparés par un salage.

Un principe quelque peu semblable intervient, lorsque les sels de diazonium sont séparés au moyen de tétrachlorure d'étain. Le « *Rouge Diazo* » de Wacker et Schmitt de Mulhouse (4) représente le chloros-tannate du diazo de la p-nitraniline, qui, par suite

(1) M. Sack, Annuaire 1933 de l'Ecole Supérieure de Chimie de Mulhouse.

(2) D. R. P. 89437 Frdl., IV, p. 675 (1894-97).

(3) D. R. P. 454849 Frdl., XV, p. 569 (1925-1927); D. R. P. 491318 Frdl., XVI, p. 1064 (1931) mentionne des sels doubles avec le chlorure de cadmium.

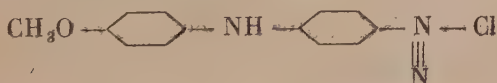
(4) F. Erban, *Die Garnfärberei mit den Azo-Entwicklern*, p. 300.

de la facilité avec laquelle il se décompose et détonne, a reçu le nom de « *Rouge Explosif* ». Il ne présente, par conséquent, qu'un intérêt purement indicatif.

Cela n'empêche que certains sels de diazonium stables, employés en diazotypie, par exemple celui de la diméthyl-p-phénylène diamine, soient utilisés sous la forme de sels doubles avec le tétrachlorure d'étain (1).

Le plus grand nombre des sels de diazonium solides et stables, qui se trouvent actuellement sur le marché sous le nom de « *Sels Solides* », se range il est vrai, sans doute parmi les chlorozincates.

Dans le troisième et dernier groupe, nous réunissons les sels de diazonium comprenant les simples chlorures et sulfates, qui doivent leur stabilité exceptionnelle à la constitution particulière du radical fixé sur le groupe azonium dans le cation (2). Il s'agit des sels de diazonium dérivant de la p-aminodiphénylamine et de ses produits de substitution, par exemple le « *Sel de Bleu Variamine B* » :



Ces sels de diazonium, que certains auteurs ont cru devoir considérer comme étant des sels de quinonedia-

(1) F. P. 658977.

(2) D. R. P. 515205 Frdl., XVII, p. 1057 (1932).

zide à cause de leur coloration et de leur stabilité, représentent en réalité des sels de diazonium normaux et comprennent également ceux dérivant du p-aminocarbazol, du p-méthylaminocarbazol, du p-acétylaminocarbazol, dont certains ne peuvent être formulés comme sel de quinonediazide. M. Fischer, sous la direction de M. Battegay, a d'ailleurs pu montrer expérimentalement, qu'il s'agit bien de sels de diazonium normaux.

Composés diazoïques stables.

a) ISODIAZOTATES, « Couleurs Rapides Solides ».

Les difficultés que comportaient, au début, l'obtention pratique de sels de diazonium solides, stables et convenablement solubles dans l'eau, avaient d'abord donné lieu à l'emploi de composés diazoïques stables, plus facilement accessibles, qui, d'une façon simple, créent, au moment de l'application, le sel de diazonium correspondant. Dans cet ordre d'idées, se rangent, en premier lieu, les *isodiazotates*, considérés tout d'abord comme des *nitrosamines*, qui ont été découverts par Schraube et Schmidt (1) et simultanément par Bamberger (2). Les isodiazotates s'obtiennent par action des alcalis, de la soude caustique, par exemple, sur les sels de diazonium. Ils offrent sur les sels de diazonium normaux, l'avantage d'être,

(1) B. 27, p. 518 (1894).

(2) B. 27, p. 679 (1894).

en général, stables et de pouvoir être isolés à l'état solide ou plus avantageusement sous forme de pâte concentrée, laquelle avait constitué jusqu'à présent la forme commerciale (1). Les isodiazotates présentent, outre la stabilité et la possibilité de fournir au moment opportun le sel de diazonium correspondant, la propriété essentielle d'être passifs envers les naphthols en milieu alcalin. Cette dernière propriété a été particulièrement décisive pour l'application pratique des isodiazotates en teinture et notamment en impression :

Lorsqu'on produit sur fibre des couleurs azoïques insolubles au moyen de diazonium normaux, le procédé exige deux opérations différentes. On est obligé, tout d'abord, d'imprégner le textile avec une solution de β -naphtholate de soude, additionnée avantageusement de ricinate alcalin, exprimer ou essorer pour enlever l'excédent de solution, puis de sécher. Cette opération, qu'on appelle le piétage du textile, présente toutefois des inconvénients, tant au point de vue du prix de revient, qu'à celui de l'altération, que subit facilement le β -naphtholate alcalin au contact avec l'oxygène de l'air. La seconde opération consiste à développer le tissu piété dans la solution du sel de diazonium convenablement neutralisée.

L'emploi des isodiazotates offre à cet égard l'avantage de supprimer le piétage du textile et toutes les

(1) D. R. P. 78874 et suivants Frdl., IV, p. 658, 671 (1894-1897).

difficultés qu'il comporte. Il suffit d'imprégner le textile avec le mélange d'un isodiazotate et de β -naphtolate de soude, de sécher, puis de passer dans un bain d'acide acétique dilué pour provoquer la copulation.

Cette technique, en apparence très séduisante, se heurte toutefois à des inconvénients inattendus. Ils comprennent tout d'abord le fait que la passivité des isodiazotates vis-à-vis de β -naphtolate de soude n'est que relative. La copulation n'est en effet pas absolument inexistante. Elle se produit en réalité lentement ; par ailleurs, le β -naphtolate alcalin, comme nous le faisons remarquer, se détériore à la longue sous l'influence de l'oxygène de l'air.

Les difficultés sont atténuées, jusqu'à un certain point du moins, en ce qui concerne la passivité de l'isodiazotate à la copulation, lorsqu'on utilise des isodiazotates de composition particulière, par exemple celui de la p-nitro-o-anisidine connu sous le nom de « *Rose Nitrosamine* » (1) ou « *Rose Naphtol* » (2). Ce dernier est utilisé sur une assez grande échelle en combinaison avec le β -naphtolate de soude pour produire sur tissu teint en indigo des enlevages rouges (3) : La préparation épaissie renfermant le « *Rose Nitrosamine* », le β -naphtolate de soude et du chromate produit, lorsqu'elle est déposée par impression sur le tissu, après séchage, au moment du passage dans

(1) G. Schultz, *Farbstoff-Tabellen*.

(2) F. P. 271908 Frdl., V, p. 68 (1897-1900).

(3) *Bull. Soc. Ind. Mulhouse*, 79, p. 169 (1909).

un bain d'acide approprié (acide sulfurique et acide oxalique), aux endroits imprimés, une oxydation de l'indigo en isatine et la copulation du naphтол avec le sel de diazonium régénéré.

Ce n'est toutefois que par l'emploi des arylanilides de l'acide 2,3-oxynaphtoïque (1) et de l'acide acétyloacétique (2), que les difficultés mentionnées semblent être définitivement levées. Les sels alcalins de ces arylanilides sont incontestablement plus stables envers l'oxydation et apparemment plus passifs vis-à-vis des isodiazotates.

Il est vrai que la nature des isodiazotates employés est importante. L'expérience montre, en effet, que leur stabilité est liée au caractère plus ou moins basique de l'amine dont ils dérivent. Plus le caractère basique est atténué, comme par exemple dans les nitranilines et leurs dérivés chlorés, dans les dichloranilines, etc..., plus l'isodiazotate paraît être stable et passif.

Il existe actuellement sur le marché des mélanges soit à l'état de pâte ou de poudre, d'isodiazotates et de naphтолates de soude, connus sous le nom de « *Couleurs Rapides Solides* » et remarquables par leur stabilité (3). Ils ont été lancés par les Etablissements Griesheim-Elektron du groupement I. G.

(1) Schoepff, B. 25, p. 2744 (1892) ; D. R. P. 256999 et 261594 Frdl., XI, p. 462 et 466 (1912-1914).

(2) D. R. P. 386054 Frdl., XIV, p. 1006 (1921-1925).

(3) D. R. P. 291076 Frdl., XII, p. 370 (1914-1916) ; D. R. P. 408505 Frdl., XIV, p. 1043 (1921-1925).

b) COMPOSÉS DIAZOAMINÉS : « *Couleurs Rapidogènes* ».

L'emploi des « *Couleurs Rapidogènes* », également préconisées par ces Etablissements, poursuit le même but d'application que celui des « *Couleurs Rapides Solides* ». Il s'agit de réunir en une seule phase le composé diazoïque et le naphтол de manière à pouvoir en imprégner le textile, soit par teinture, soit par impression, et de provoquer, par la suite, la formation du colorant azoïque insoluble.

Dans les « *Couleurs Rapidogènes* » ce but est atteint par l'emploi de composés diazoïques stabilisés à l'aide d'amines, qui les transforment en composés diazoaminés. Ces derniers sont ajoutés en quantité bien dosée aux naphтоls ou naphтолates alcalins.

Nous rappelons que les composés diazominés, de la constitution générale suivante :



sont relativement stables, tels quels, de même qu'en solution neutre et alcaline. Sous l'influence des acides, les composés diazoaminés régénèrent facilement le sel de diazonium.

L'amine stabilisatrice doit remplir certaines conditions essentielles :

1° Elle doit communiquer au composé diazominé une solubilité convenable dans l'eau.

2° Elle doit permettre de libérer facilement le composé diazoïque sous la forme copulente. Ce résultat est à atteindre au moyen d'un acide dans des con-

ditions qui ne compromettent pas les propriétés du textile, de préférence par conséquent avec l'acide acétique ou formique.

3° L'amine stabilisatrice doit être de nature, que les permutations (1) auxquelles certains composés diazominés d'amines primaires donnent facilement lieu, soient exclues, par exemple :

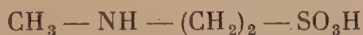


Ce genre de permutation est normalement écarté en utilisant comme amine stabilisatrice des amines aliphatiques (2), telles que, la sarcosine (I), la mono-méthylamine formaldéhyde bisulfite de sodium (II), la méthyltaurine (III) :



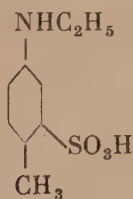
(I)

(II)



(III)

La permutation n'a également pas lieu en utilisant certaines amines phénoliques secondaires (3), par exemple la monoéthyl-p-toluidine sulfonée :



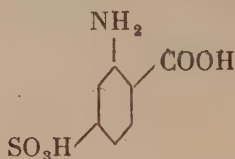
(1) P. Griess, B. 15, p. 2160 (1882), Noelting et Binder, B. 20, p. 3004 (1887).

(2) D. R. P. 502334 et 510441 Frdl., XVII, p. 1060-1065 (1932) ; D. R. P. 530396 C., 1932, II, p. 773.

(3) D. R. P. 500437 Frdl., XVII, p. 1058 (1932).

En utilisant enfin des amines stabilisatrices aromatiques primaires, qui possèdent dans leur noyau benzénique des substituants de second ordre, appelés fréquemment électronégatifs (nitro, carboxyle, sulfo), la permutation n'intervient également que rarement (1).

De nombreux brevets (2) décrivent la manière de résoudre le problème que nous venons de poser : La solubilité des composés diazoaminés est assurée par l'emploi d'amines stabilisantes sulfonées ou carboxylées. L'exemple qui paraît être particulièrement avantageux est l'acide anchranilique sulfoné :



Le choix de l'amine stabilisatrice est toutefois dépendant de la nature du composé diazoïque à stabiliser. Ce choix dépendrait en particulier du degré de basicité de l'amine dont il dérive.

En général le principe de l'emploi des « *Couleurs Rapidogènes* » intervient lorsqu'il s'agit de stabiliser des composés diazoïques dérivant d'amines d'une basicité relativement accusée et qui pour cette raison se prêtent difficilement à l'emploi sous forme d'isodiazotates dans les « *Couleurs Rapides Solides* ».

(1) Goldschmitt et Molinari, B. 21, p. 2578 (1888); Schraube et Fritsch, B. 29, p. 287 (1896); Hantzsch et F. M. Perkin, B. 30, p. 1394 (1897); Dimroth, B. 40, p. 2394 (1907).

(2) D. R. P. 513209 Frdl., XVII, p. 1062 (1932); D. R. P. 531009 C. 1932, II, p. 774,

L'industrie tire partie de cette circonstance et les différentes bases, sur le marché à l'état de composés diazoïques stables, peuvent être, en ce qui concerne le genre de leur application, groupées d'après le schéma suivant (1) :

Dianisidine
Tolidine
Benzidine
6 — nitro-p-crésidine
4 — chloro-o-toluidine
p-chloro-o-anisidine
5 — chlor-o-toluidine
m — chloraniline
5 — nitro-o-toluidine
Dichloraniline
m-nitro-p-toluidine
m-nitraniline
p-nitraniline
o-nitraniline
p-chloro-o-nitraniline

Le cadre supérieur englobe les amines qui servent pour la fabrication des « *Couleurs Rapidogènes* » et le cadre inférieur comprend les bases qui conviennent le mieux pour les « *Couleurs Rapides Solides* ».

(1) Conférence de M. E. Sack, Annuaire 1933 de l'Ecole Supérieure de Chimie de Mulhouse,

c) DIAZOSULFONATES : « *Couleurs Rapidazols* ».

Le principe qui est à la base des « *Couleurs Rapidazols* » consiste à rendre les composés diazoïques stables en les transformant en *diazosulfonates*. Ce principe de stabilisation est déjà fort ancien puisqu'il date de 1877, époque à laquelle les diazosulfonates furent découverts par E. Fischer (1), en faisant réagir sur les sels de diazonium du sulfite de sodium en milieu neutre ou légèrement alcalin.

L'emploi des diazosulfonates sous-entend il est vrai de pouvoir faire passer, à volonté, ces composés diazoïques stables et passifs à l'état copulant. Cette possibilité ne peut être réalisée, comme pour les isodiazotates ou les composés diazoaminés, à l'aide d'acide dilué. Une exposition à la lumière peut rendre certains diazosulfonates actifs et aptes à la copulation. Dans le cas des diazosulfonates de certaines amines, telles que la monoacétyl- ou monobenzoyl-*p*-phénylène diamine (2) ou la *p*-aminodiphénylamine (3), la transformation en modification diazoïque copulante peut s'effectuer par une simple élévation de température dans des conditions appropriées. Seuls ces derniers sont pratiquement utilisés et constituent, mélangés aux naphthols ou à leur sel alcalin, les

(1) A. 190, p. 73 (1878).

(2) F. P. 727665 C. 1932, II, p. 2542.

(3) E. P. 377207 C. 1933, I, p. 317 : D. R. P. 588212 C. 1934, I, p. 1889.

« *Couleurs Rapidazols* » de la I. G., par exemple, le « *Bleu Rapidazol I. B.* », le « *Noir Rapidazol B* ».

Elles peuvent être déposées, par exemple par la voie de l'impression, sur le tissu, puis séchées et exposées à une température voisine de 100° dans une atmosphère saturée de vapeur d'eau, qui assure la formation du colorant azoïque.

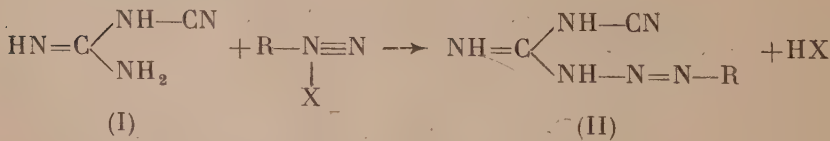
CHAPITRE II

Les diazoguanidines.

L'importance croissante que prennent, ces dernières années, les composés diazoïques solides et stables, pour produire pratiquement sur les textiles des couleurs azoïques insolubles, nous a incité à examiner, dans cet ordre d'idées, les *Diazoguanidines*.

Elles n'ont été mentionnées jusqu'à présent que par v. Walther et Grieshammer (1), lors de leur étude sur l'allure réactionnelle, envers les sels de diazonium, de la dicyandiamide, qui ne constitue, elle-même, rien d'autre schématiquement qu'une guanidine cyanée (I).

La dicyandiamide, dissoute dans l'eau et additionnée d'un sel de diazonium, fournit, en milieu légèrement alcalin, une combinaison diazoïque (II), qui, généralement insoluble dans l'eau, est jaune et relativement stable.



(1) J. pr. 92, p. 209 (1915).

Elle répond à une diazocyanoguanidine et permet de régénérer, à la suite d'une simple addition d'acide minéral, le sel de diazonium mis en œuvre. La dicyandiamide joue, par conséquent, dans les diazocyanoguanidines un rôle stabilisant tout à fait comparable à celui des amines dans les diazoamines.

Les diazocyanoguanidines, ainsi que les diazoguanidines simples (III), dont elles dérivent,



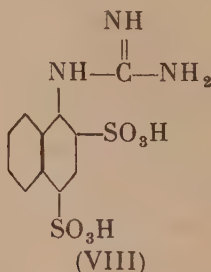
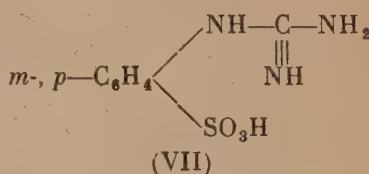
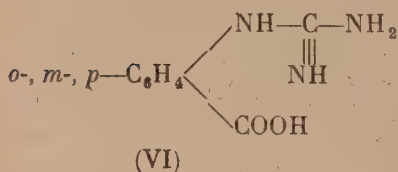
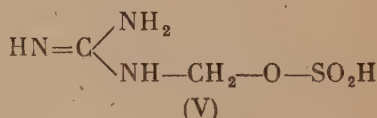
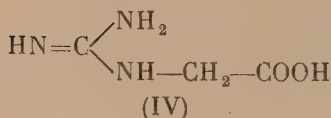
et au sujet desquelles les auteurs précités ne donnent pas de détails forment, par leur nature amidinique, une catégorie de combinaisons diazoïques particulières. Elles représentent, en raisonnant par analogie avec les diazoamines, des *diazamidines*.

Afin que ces dernières puissent convenir au but envisagé de produire pratiquement sur fibres textiles des couleurs azoïques insolubles, elles doivent posséder, outre la stabilité et la faculté de régénérer convenablement la modification diazoïque copulante, une solubilité suffisante dans l'eau. Ni les diazoguanidines (III), ni les diazocyanoguanidines (II) habituelles, ne possèdent cette propriété, à moins que le sel de diazonium copulé avec la guanidine ou la dicyandiamide dérive d'une amine carboxylée ou sulfonée.

La solubilité requise est d'autre part théoriquement à atteindre, quel que soit le sel de diazonium utilisé, par substitution d'un ou de plusieurs atomes

d'hydrogène dans les restes amines de la guanidine ou de la cyanoguanidine, au moyen de radicaux qui comportent des groupes solubilisants, tels que les groupes carboxyles et sulfoniques.

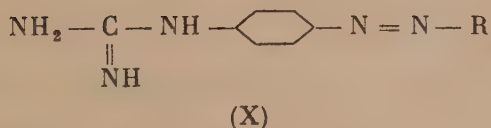
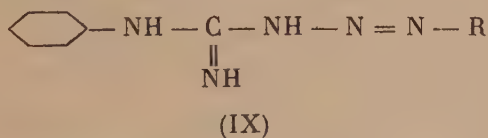
A cet égard, nos recherches comprennent l'introduction dans la molécule de la guanidine, soit de radicaux aliphatiques, conduisant, par exemple, à la glycoeyamine (IV) et à l'acide guanidinométhylsulfureux (V) (1), soit de radicaux arylcarboxyliques ou arylsulfoniques, qui mènent, par exemple, aux acides ortho, méta et para-guanidinobenzoïques (VI), aux acides méta et para-guanidinobenzènesulfoniques (VII) et à l'acide guanidino-1-naphtalène-2,4-disulfonique (VIII).



(1) L'acide guanidino-méthylsulfureux encore inconnue, fait l'objet d'une étude séparée qui sera publiée ultérieurement. Pour sa préparation voir la partie expérimentale.

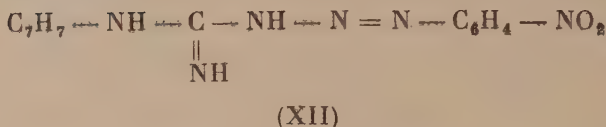
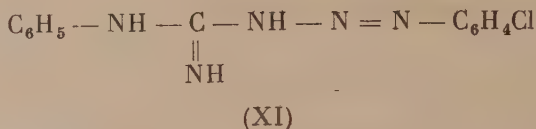
Ces différents dérivés guanidiniques, qui sont plus ou moins facilement solubles dans l'eau, tels quels, ou sous forme de leurs sels alcalins, se copulent, en général, dans des conditions appropriées avec des sels de diazonium et fournissent les diazoguanidines de la solubilité recherchée.

Avant de procéder à leur étude et afin de pouvoir établir une comparaison avec des diazoguanidines insolubles, au sujet desquelles, toute indication précise fait jusqu'à présent complètement défaut, nous avons cru utile d'examiner, au préalable, les produits de copulation que fournissent entre autres, les arylguanidines. Celles-ci, en considérant par exemple, la phénylguanidine, pourraient d'ailleurs théoriquement réagir avec les sels de diazonium, de deux manières différentes, et donner, soit une diazoguanidine (IX), soit un dérivé du guanidinoazobenzène (X) :



Nos expériences, qui ont porté sur la phénylguanidine déjà mentionnée et sur la p-tolylguanidine, montrent qu'il ne se forme que des diazoguanidines.

La copulation s'effectue, le plus avantageusement, en milieu légèrement alcalin caustique. Elle mène, en opérant avec les chlorures de m-chloro et de p-nitrophényldiazonium aux diazoguanidines (XI) et (XII),



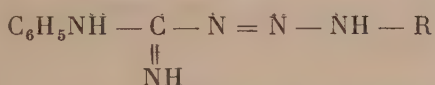
qui se séparent sous forme de précipité jaune.

La précipitation n'est cependant pas absolument nette : la liqueur de réaction, tout en contenant un léger excès de sel de diazonium, continue, après un abandon de plusieurs heures, sous bonne agitation, à elle-même, de séparer, de nouvelles quantités de produit de copulation qui nécessitent des filtrations répétées sans fin. Cette allure anormale, et jusqu'à présent inexpliquée, de la copulation, a été également observée par v. Walther et Grieshammer dans la copulation des sels de diazonium avec la dicyandiamide.

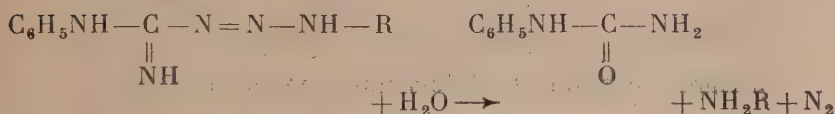
Nous avons pu néanmoins séparer les diazoguanidines formées avec 70-80 % du rendement théorique. Elles ont été purifiées par recristallisation dans l'acétone ou dans le chloroforme, sans subir de décomposition visible.

Leur constitution, contrôlée par les dosages de chlore et d'azote, a été définitivement établie par les produits de scission auxquels elle donnent naissance sous l'action d'acide sulfurique dilué, à chaud. Ces produits de scission comprennent l'arylguanidine identique au produit de départ, ainsi que le phénol correspondant au composé diazoïque stabilisé. En opérant la scission à froid, le sel de diazonium formé se manifeste par son pouvoir de copulation.

Ce résultat exclut l'éventualité théoriquement possible d'une transposition de la diazoguanidine en son composé tautomère :



Celui-ci produirait une arylurée, à côté de l'amine correspondant au sel de diazonium engagé dans la réaction. :



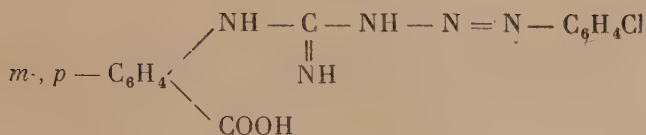
En ce qui concerne les diazoguanidines solubles, nous les avons réalisées, en premier lieu, à l'aide des *acides guanidinobenzoïques*. Ceux-ci ont été obtenus d'après le principe imaginé par A. Kämpf (1), en faisant réagir les sels des amines correspon-

(1) B. 37, p. 1681 (1904).

dantes, soit les sels chlorhydriques des acides aminobenzoïques avec la cyanamide en milieu alcoolique.

Les acides méta- et para-guanidinobenzoïques, qui sont eux-mêmes peu solubles dans l'eau, se dissolvent par contre facilement à l'état de leurs sels alcalins. Ils exigent toutefois, pour demeurer dissous pendant la copulation, un assez fort excès de soude caustique diluée. La copulation s'effectue alors d'une façon semblable à celle de la substance mère, la phénylguanidine; elle présente en particulier, également l'anomalie d'une réaction inachevée, qui se poursuit sans fin, dans les différents filtrats, lorsqu'ils sont abandonnés à eux-mêmes. Le produit de copulation se sépare de la solution alcaline relativement concentrée à l'état de flocons jaunes gélatineux, plutôt mal filtrables et avec une tendance à la décomposition. L'addition d'un excès d'acide acétique dilué, ainsi que de chlorure de sodium jusqu'à saturation, rendent le précipité pulvérulent, plus stable et facile à filtrer. Le produit précipité entraîne toutefois une certaine proportion d'acide guanidinobenzoïque libre, dont il peut être séparé par l'acétone. Le produit de copulation recristallisé dans l'acétone se présente sous forme de fines aiguilles parfaitement stables.

Nous avons préparé ainsi les diazoguanidines formées par le chlorure de m-chlorphényldiazonium et les acides méta- et p-guanidinobenzoïques,



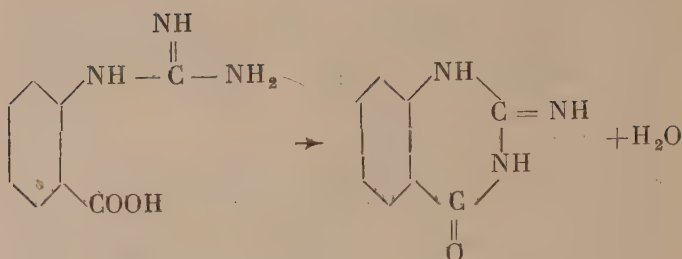
que nous avons identifiées par les dosages de chlore et d'azote, et qui correspondent aux acides libres.

Ces diazoguanidines régénèrent par ailleurs, avec l'acide acétique dilué à chaud, le sel de diazonium correspondant, qui se copule normalement avec du naphtol. Elles sont assez facilement solubles dans les alcalis dilués et donnent des solutions stables pouvant être additionnées de naphtol sans copulation prématurée. Ce n'est qu'au bout de plusieurs jours, que cette copulation s'amorce malgré l'alcalinité du milieu.

Abstraction faite de la solubilité dans les alcalis dilués, les acides méta- et p-diazoguanidinobenzoniques se comportent, au point de vue de leur stabilité, comme les diazophényl- et diazo-p-tolylguanidines.

Contrairement aux acides méta- et p-guanidinobenzoniques, l'isomère ortho ne copule pas avec les sels de diazonium. Par dissolution dans la soude caustique, l'acide o-guanidinobenzonique donne immédiatement, en perdant une molécule d'eau, le produit de cyclisation intramoléculaire, la benzoylène-guanidine ou 4-oxo-2-iminotétrahydroquinazoline (1):

(1) Wheeler, Johnson, Mc Farland Am. Soc. 25, p. 797 (1903).



Il nous a été impossible de faire réagir cette dernière, dans n'importe quelle condition, avec des sels de diazonium.

Les acides méta- et p-guanidinobenzènesulfoniques libres, qui ont été préparés, en milieu aqueux, par action de la cyanamide sur les acides méta- et p-aminobenzènesulfoniques (1), sont très peu solubles dans l'eau. Ils se dissolvent facilement dans la soude caustique étendue et se copulent, dans cet état, de la même manière que leurs congénères carboxyliques.

Les produits de copulation sont séparés par un salage. Ils représentent des précipités jaunes, qui, conservés en suspension dans la liqueur de réaction ou à l'état impur, humide, ne possèdent qu'une stabilité limitée.

Ces produits de copulation deviennent cependant parfaitement stables, lorsqu'après leur séparation par salage, ils sont rapidement filtrés, desséchés et purifiés par précipitation fractionnée de leur solution alcoolique au moyen d'éther.

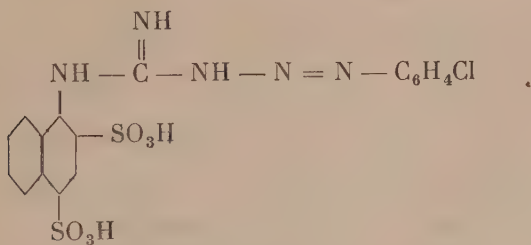
(1) Ville, C. R. 104, p. 1281 (1887).

Nous aboutissons à des produits jaunes pulvérulents, qui se conservent sans aucune décomposition. Ils sont relativement solubles dans l'eau et plus facilement dans l'alcool dilué.

La passivité de leur solution aqueuse ou alcoolique envers les naphthols, en milieu neutre ou alcalin, n'est que très relative, puisqu'une copulation, quoique partielle seulement, s'amorce déjà au bout de très peu de temps.

L'acide guanidino-1-naphtalène-2,4-disulfonique, préparé d'après le même principe que les dérivés benzéniques, est très facilement soluble dans l'eau, à l'état d'acide libre et sous forme de sel monosodique.

Il fournit, en solution faiblement alcalin caus-tique, avec le chlorure de m-chlorphényldiazonium, un acide diazoguanidinonaphtalènedisulfonique également très soluble dans l'eau :



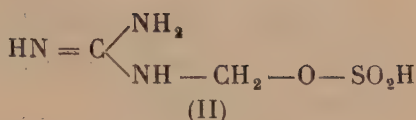
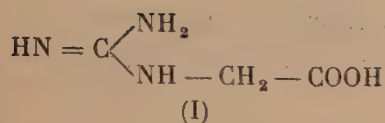
Celui-ci séparé sous forme de sel disodique par salage, puis rapidement purifié par redissolution dans l'alcool et précipitation fractionnée par l'éther, constitue à l'état sec un produit d'une stabilité

irréprochable. Cette stabilité fait toutefois défaut, lorsque le produit est impur ou lorsqu'il est en solution aqueuse. L'instabilité de la solution est alors encore plus marquée que pour les solutions des dérivés des acides guanidinobenzènesulfoniques correspondants. Elle explique, sans doute, la cause de la copulation prématurée que fournissent ces solutions, lorsque neutres ou alcalines, elles sont additionnées de naphтол.

En résumé, si les diazoguanidines solubles dans l'eau, obtenues par copulation de sels de diazonium avec les sels des acides guanidinobenzoïques, des acides guanidinobenzènesulfoniques ou de l'acide guanidinonaphtalènedisulfonique, sont stables, à l'état pur et sec, elles ne le sont pas suffisamment en solution aqueuse, notamment en ce qui concerne les dérivés sulfoniques. Cette instabilité cause une copulation prématurée de leur mélange avec des solutions alcalines de naphтоls.

Un degré de stabilité bien supérieur, même en solution neutre ou alcaline, fournit les diazoguanidines solubles, obtenues avec les dérivés de la guanidine, dont un atome d'hydrogène est remplacé par un reste solubilisant, aliphatique.

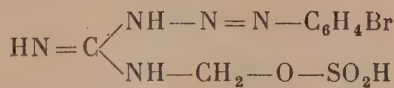
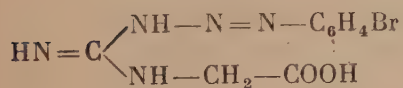
Ce résultat se dégage de l'attitude des diazoguanidines obtenues par exemple, dans la copulation du chlorure de p-bromphényldiazonium avec la glyco-cyamine (I) ou avec l'acide guanidinométhylsulfureux (II).



La glycocyamine et l'acide guanidinométhyl-sulfureux exigent, pour leur union avec le reste diazoïque du sel de diazonium que nous venons de mentionner, un milieu nettement alcalin caustique dilué. Nous observons, dans ces conditions, après avoir ajouté en léger excès, à la solution du dérivé de guanidine bien refroidie, le sel de diazonium préalablement neutralisé au moyen de carbonate de sodium, la formation d'un précipité jaune brun assez abondant. La nature de ce précipité n'a pu être déterminée, jusqu'à présent.

Nous reviendrons plus loin sur ses propriétés.

Le filtrat de la liqueur de réaction, additionné d'acide acétique dilué, à froid, fournit un précipité blanc. Celui-ci purifié par redissolution dans la soude caustique diluée, et reprécipitation par l'acide acétique, possède la composition et les propriétés des diazoguanidines correspondantes :



Elles constituent des acides libres, qui se présentent sous la forme de substances pulvérulentes, à notre surprise presque blanches, très stables, ne brunissant à la longue que très légèrement. Elle sont facilement solubles dans les alcalis dilués car-

bonatés ou caustiques. Elles régénèrent facilement le sel de diazonium mis en œuvre sous l'action d'acide acétique chaud.

Ces diazoguanidines peuvent être mélangées, en milieu neutre ou alcalin, sans réaction prématurée, même après plusieurs jours, aux naphtols et elles forment avec ceux-ci instantanément des colorants azoïques insolubles, à la suite d'une addition acide acétique dilué chaud.

Les précipités jaune brun, qui se séparent au début de la copulation, présentent, purifiés par recristallisation dans l'alcool, une teneur en azote et en brome, respectivement en azote, brome et soufre, qui est nettement différente de celle des diazoguanidines blanches.

Nous réunissons dans le tableau suivant les différents dosages exécutés comparativement.

DÉRIVÉS DE LA GLYCOCYAMINE.

Produit blanc :	Produit jaune :
trouvé N % : 22,98	trouvé N % : 17,12
22,96	16,88
Br % : 26,45	17,02
calculé pour :	Br % : 28,75
	28,61
$\text{HN}=\text{C} \begin{cases} \text{NH} - \text{N} = \text{N} - \text{C}_6\text{H}_4 \text{ Br} \\ \text{NH} - \text{CH}_2 - \text{COOH} \end{cases}$	
N % : 23, 33 ; Br % : 26,66	

DÉRIVÉS DE L'ACIDE GUANIDINOMÉTHYLSULFUREUX.

Produit blanc :	Produit jaune :
trouvé N % : 20,37	trouvé N % : 16,51
20,43	16,63
Br % : 23,61	16,59
S % : 9,47	Br % : 27,17
calculé pour :	26,87
$\text{HN}=\text{C} \begin{cases} \text{NH} - \text{N} = \text{N} - \text{C}_6\text{H}_4 \text{ Br} \\ \text{NH} - \text{CH}_2 - \text{O} - \text{SO}_2\text{H} \end{cases}$	S % : 5,83
N % : 20,83 ; Br % : 23,78 ;	5,69
S % : 9,52	

Les produits jaunes constituent, par ailleurs, des sels de sodium.

Mis en suspension dans l'eau, les produits jaunes passent en solution à la suite d'une addition de soude caustique diluée, mais ils reprécipitent immédiatement sous forme de flocons à la moindre addition de carbonate ou de chlorure de sodium.

Les dérivés jaunes sont également parfaitement stables ; ils peuvent, en solution alcaline, être additionnés de naphтол, sans copulation. Celle-ci se produit instantanément, lorsqu'on ajoute de l'acide acétique chaud.

Au point de vue pratique par conséquent, le comportement à la copulation des dérivés jaunes et des diazoguanidines blanches est identique. Leur mélange pourrait convenir, même sans les séparer, à l'état brut, pour la production de couleurs azoïques insolubles, puisqu'en ajoutant des naphтолates, avec lesquels ce mélange se conserve parfaitement, il n'y a réaction qu'après addition d'acide acétique, à chaud.

CHAPITRE III

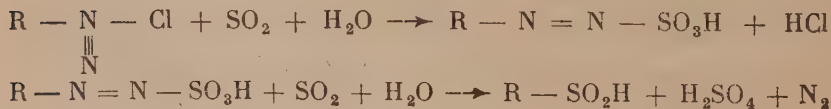
Les diazosulfones.

Les considérations, qui nous ont amené à étudier les diazoguanidines, nous ont conduit à étendre nos essais aux diazosulfones de la formule générale suivante :



dans lesquelles le dérivé diazoïque générateur se trouve également stabilisé. Ce dernier peut être récupéré sous forme de sel de diazonium par les acides et à l'état d'isodiazotate par les alcalis caustiques.

Les aryldiazosulfones prennent naissance d'après W. Koenigs (1) dans l'action de l'anhydride sulfureux sur un excès de sel de diazonium. Celui-ci donne tout d'abord naissance à l'acide diazosulfonique, qui après la perte de l'azote et réduction par l'anhydride sulfureux, conduit à l'acide sulfinique :



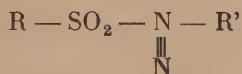
(1) B. 10, p. 1531 (1877).

L'acide sulfinique s'unit en dernière phase avec l'excès de sel de diazonium et aboutit à l'aryldiazosulfone :



L'auteur précité a modifié ce procédé en isolant préalablement l'acide arylsulfinique, sur lequel on peut faire réagir alors n'importe quel sel de diazonium, pour aboutir aux aryldiazosulfones correspondantes.

Claasz (1) a toutefois montré que l'acide arylsulfinique qui renferme dans le noyau benzénique des groupes nitro, manifeste une allure réactionnelle différente dans ce sens, qu'il fournit non pas des aryldiazosulfones, mais des *arylsulfonates de diazonium* :

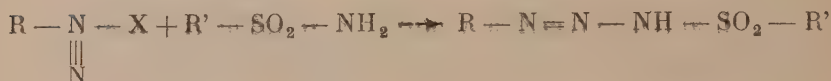


Nous verrons plus loin, que cette allure particulière des acides arylsulfiniques ne se limite pas à la présence de groupes nitro, mais qu'elle intervient également et d'une manière plus ou moins exclusive, si les acides arylsulfiniques sont carboxylés ou sulfonés.

Les aryldiazosulfones peuvent être obtenues, d'autre part, dans une réaction de nature plus complexe,

(1) B. 44, p. 1415 (1911).

éclaircie par Dutt, Whitehead et Wormald (1); lorsque les sels de diazonium agissent en milieu légèrement alcalin sur des arylsulfonamides primaires. Dans ce cas, il se forme en premier lieu le produit de copulation normale, qui constitue une diazoamine acydlée par l'acide sulfonique provenant de la sulfonamide :



La diazoamine formée est cependant instable et se dédouble, dans une deuxième phase, pour donner une diazoimide et libérer l'acide sulfonique :



C'est ce dernier, qui s'unit finalement, après avoir acidifié la liqueur de réaction, au sel de diazonium et forme l'aryldiazosulfone.

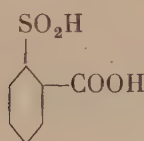
Toutes les aryldiazosulfones, qui ont été préparées d'après l'un ou l'autre de ces deux modes d'obtention, constituent des produits jaunes, insolubles dans l'eau.

Pour résoudre le problème que nous nous sommes posés, nous devons réaliser des aryldiazosulfones solubles dans l'eau.

La solubilité doit être indépendante du reste diazoïque stabilisé, puisque celui-ci est destiné à s'unir, par la suite, aux naphthols, pour donner des colorants azoïques insolubles.

(1) Soc. 119, p. 2088 (1921).

Le groupe solubilisant l'aryldiazosulfone est, par conséquent, à fixer dans le reste aryl de l'acide arylsulfinique ou de la sulfonamide. Dans cet ordre d'idées, nous avons engagé sur les sels de diazonium, pour la préparation des aryldiazosulfones, d'une part, les acides benzènesulfiniques ortho- (I) et para-carboxylés (II), l'acide benzènesulfinique para-sulfoné (III), les acides 1, 4- (IV) et 2, 6- sulfonaphtalène-sulfinique (V), et d'autre part les benzène-sulfonamides ortho- (VI) et para-carboxylés (VII) :



(I)



(II)



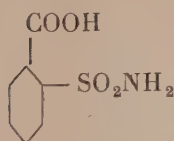
(III)



(IV)



(V)



(VI)



(VII)

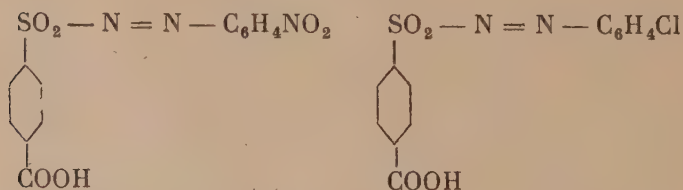
En opérant l'action des sels de diazonium sur les acides sulfiniques que nous venons de mentionner,

seuls les acides benzènesulfiniques para- et ortho-carboxylés conduisent nettement aux aryldiazosulfones correspondantes. Toutefois, dans le cas de l'isomère ortho, l'aryldiazosulfone formée a une grande tendance à se transformer en son isomère l'arylsulfinate de diazonium. Il suffit d'abandonner la solution étherée ou chloroformique à elle-même.



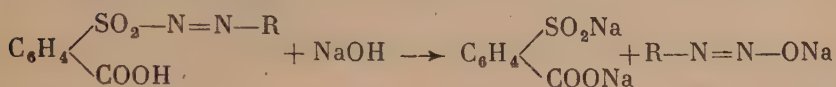
Les acides arylsulfiniques sulfonés conduisent directement et uniquement, avec les sels de diazonium, aux sulfinates de diazonium.

En ce qui concerne les aryldiazosulfones de l'acide benzènesulfinique para-carboxylé, préparées avec les diazos de la p-nitraniline et de la m-chloraniline, elles sont stables et peuvent être recristallisées dans l'alcool. Elles constituent alors des cristaux jaunes, qui répondent aux acides libres



facilement solubles dans les alcalis dilués. Cette solution additionnée de naphtolate alcalin ne donne pas lieu à de copulation. Ce n'est qu'au bout d'un

certain temps, sans doute à la suite de la formation intermédiaire d'isodiazotate moins passif, qu'une copulation lente s'amorce. Il convient en effet de rappeler que la solution alcaline des aryldiazosulfones a la propriété de fournir, relativement lentement, à froid, et plus rapidement à chaud, l'isodiazotate correspondant :

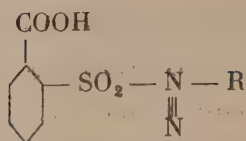


La copulation avec les diazosulfones peut être rendue instantanée, par l'addition d'acide acétique.

Contrairement à l'acide benzènesulfinique para-carboxylé, son isomère ortho fournit avec des sels de diazonium des aryldiazosulfones peu stables, surtout lorsqu'elles sont conservées en suspension dans les eaux-mères. Elles sont de ce fait immédiatement à filtrer, ou à extraire au moyen de solvants organiques, du chloroforme par exemple. Cet extrait reprécipite par addition de ligroïne la diazosulfone, qui se présente alors sous forme de paillettes jaunes, assez stables, qui ne commencent à se brunir qu'au bout de quelques mois.

La solution alcaline est très peu stable, sans doute par suite de la transformation relativement rapide en isodiazotate.

En solution chloroformique, comme nous le disions plus haut, la diazosulfone abandonnée à elle-même, fournit des cristaux blancs de sulfinates de diazonium :

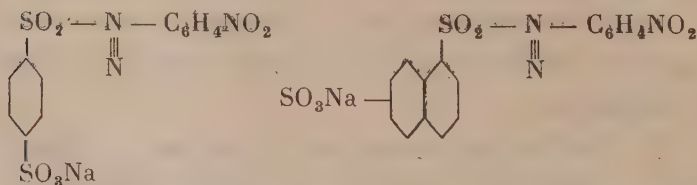


Ceux-ci sont facilement solubles dans l'eau et copulent immédiatement avec les naphthols.

Les sulfinates de diazonium sont assez stables au point de pouvoir être purifiés par dissolution dans l'acide acétique glacial et reprécipitation par de l'éther.

Les mêmes dérivés des acides benzène-sulfiniques ortho- et para-carboxylés sont atteints en copulant dans les conditions déjà mentionnées, les benzène-sulfamides ortho- et para-carboxylées avec des sels de diazonium.

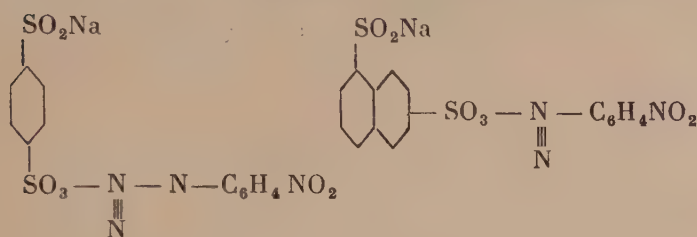
Les acides arylsulfoniques sulfonés, que nous avons énumérés plus haut, fournissent, lorsqu'on essaie de les unir au sel de diazonium de la p-nitraniline en solution légèrement acide, exclusivement des arylsulfinates de diazonium. Ceux-ci se séparent des solutions suffisamment concentrées, à la suite d'un salage, sous forme de sels de sodium :



Les acides arylsulfoniques sulfonés produisent, par conséquent, uniquement un dédoublement avec le sel

de diazonium, qui conserve sa nature chimique primitive.

Le nouveau sel de diazonium peut d'ailleurs être aussi bien un sulfonate, qu'un sulfinat de diazonium :



PARTIE EXPÉRIMENTALE

Nous divisons la partie expérimentale en deux chapitres.

Dans le premier, qui comprend la préparation et les propriétés des diazoguanidines, nous décrivons tout d'abord les modes d'obtention des dérivés de guanidines, que nous avons copulés avec des sels de diazonium.

Le second chapitre, qui est relatif aux diazosulfones et aux sulfinates de diazonium, comprend :

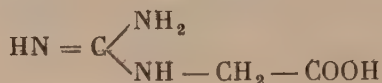
- 1° la description de la préparation des acides arysulfiniques ;
 - 2° la copulation de ces derniers avec des sels de diazonium ;
 - 3° la copulation des arylsulfamides avec des sels de diazonium.
-

CHAPITRE PREMIER

Les diazoguanidines.

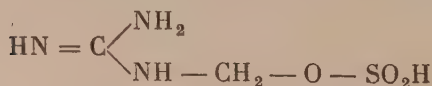
1^o Préparation des guanidines aliphatiques et aromatiques.

GLYCOCYAMINE OU ACIDE GUANIDINOACÉTIQUE :



Nous avons préparé la glycocyamine aussi bien d'après les indications de Strecker (1) que d'après celles de Ramsay (2). On fait réagir à température ordinaire la cyanamide sur l'acide aminoacétique en milieu aqueux et légèrement ammoniacal. Cette réaction dure quelques jours, alors que la méthode de Ramsay, qui consiste à faire réagir l'acide chloracétique sur un excès de guanidine libre en solution aqueuse à une température de 60° environ, ne nécessite que quelques heures.

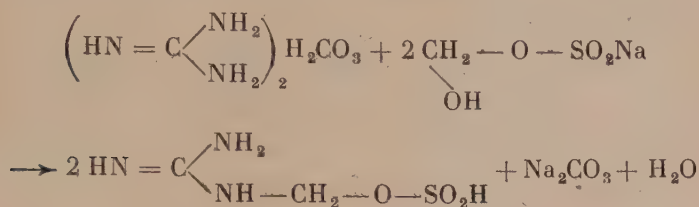
ACIDE GUANIDINO-MÉTHYL SULFUREUX.



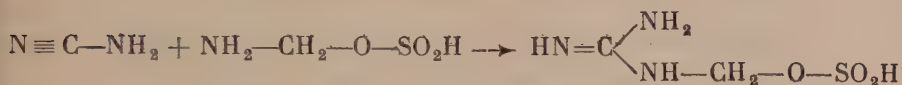
(1) C. R. 52, p. 1212.

(2) B. 41, p. 4385 (1908).

La synthèse de ce composé peut être réalisée, soit par condensation de la formaldéhyde bisulfite de sodium sur du carbonate de guanidine,



soit par action de la cyanamide sur l'acide aminométhylsulfureux.



1° A une solution de 18 gr. de carbonate de guanidine dans 100 cm³ d'eau sont ajoutés 31 gr. de formaldéhyde bisulfite de sodium, cristallisé avec une molécule d'eau, dissous dans 50 cm³ d'eau. Cette solution, chauffée à 45-50° donne lieu au bout d'une demi-heure à un précipité blanc cristallin très peu soluble dans l'eau et insoluble dans le carbonate de sodium. La condensation est complètement terminée au bout de huit heures environ. La solution est refroidie, le précipité est filtré, lavé à l'eau et séché.

Le rendement est de 24 gr. 4, soit de 80 % de la théorie.

Notons que cette condensation se produit également il est vrai très lentement, à froid. A une température supérieure à 50°, il y a décomposition, facile à constater par suite d'un dégagement d'ammoniac et de formaldéhyde.

Après deux recristallisations successives dans l'eau, le produit, qui se présente sous forme de petits cristaux enchevêtrés, est pur et se décompose d'une façon constante à 265°.

Ce produit, très peu soluble dans l'eau froide, se dissout, en quantité assez notable, dans l'eau bouillante. Sa solution aqueuse est neutre au tournesol. Le produit se dissout facilement dans un excès de soude caustique étendue et froide. Il est par contre complètement insoluble dans le carbonate de sodium, de même que dans les solvants organiques.

Par action de l'acide sulfurique dilué, à chaud, le produit de réaction subit une décomposition qui se manifeste par un dégagement d'anhydride sulfureux et de formaldéhyde.

Ces propriétés ainsi que les dosages d'azote et de soufre permettent d'identifier le dérivé avec l'acide guanidométhylsulfureux.

Analyses :

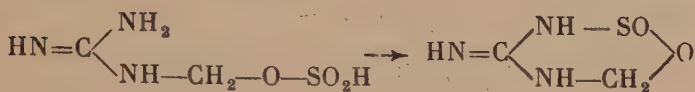
Dosage d'azote. Subst. : 4,794 mgr., N_2 : 1,156 cm³ (20°, 742 mm.) ; N % : 27,43.

Dosage de soufre. Subst. : 0,1090 gr., BaSO₄ : 0,1650 gr. ; S % : 20,79.

Calculé pour C₂H₇O₃N₃S : N % = 27,45 ; S % = 20,91.

Remarquons enfin que la neutralité de la substance est due sans doute à une salification interne,

Une cyclisation intramoléculaire par suite de la perte d'une molécule d'eau,



théoriquement possible et analogue à celle que fournit la glycoeyamine (1), n'a pu être réalisée, ni par action de la chaleur, ni par action d'acides minéraux concentrés.

Par action du chlorure de benzoyle, l'acide guanidinométhylsulfureux conduit, dans une réaction de Schotten-Baumann, à un dérivé monobenzoylé.

2^o 5 gr. 5 d'acide aminométhylsulfureux et 3 gr. de cyanamide sont dissous dans 50 cm³ d'eau. Cette solution, chauffée pendant deux jours au bain-marie, donne naissance à un faible précipité blanc cristallin. On refroidit la solution, filtre le précipité, lave à l'eau et sèche. Le rendement est de 0 gr. 7, soit de 9 % du rendement théorique.

Ce mauvais rendement est dû sans doute à la polymérisation d'une grande partie de la cyanamide en dicyandiamide.

Recristallisé dans l'eau, le produit de réaction se décompose à 265°.

Ce point de décomposition, de même que ses propriétés et le dosage d'azote de ce produit ont permis de l'identifier avec le composé précédent.

(1) Strecker, *loc. cit.*

Analyse :

Dosage d'azote. Subst. : 5,768 mgr., N_2 : 1,393 cm³ (20°, 732 mm.) ; $N\%$: 27,10.

Calculé pour $C_2H_7O_3N_3S$: $N\%$ = 27,45.

PHÉNYLGUANIDINE ET TOLYLGUANIDINE.

Ces dérivés de guanidine ont été préparés d'après la méthode de Kämpf, modifiée par MM. M. Battégay et H. Silbermann (1). Il s'agit d'engager les arylamines sous forme de chlorhydrate, dans un milieu anhydre et indifférent, non pas avec la cyanamide libre, mais avec son dichlorhydrate $CN_2H_2 \cdot 2HCl$, qui, à l'encontre de celui-ci, est beaucoup plus stable.

Cette méthode convient surtout quand il s'agit de préparer des arylguanidines dérivant d'amines peu basiques, telles que les aminoanthraquinones.

13 gr. de chlorhydrate d'aniline et 11 gr. 5 de dichlorhydrate de cyanamide sont intimement mélangés, puis mis en suspension dans 50 cm³ de nitrobenzène bien sec. En chauffant cette suspension dans le nitrobenzène, en ayant soin de bien agiter, dans un bain d'huile à 140-150°, il se produit un fort dégagement de gaz chlorhydrique. Au bout de trois heures environ, ce dégagement n'est plus qu'insignifiant et la réaction est terminée. La liqueur de réaction présente alors deux couches : la couche

(1) C. R. 194, p. 380 (1932).

supérieure, qui constitue du nitrobenzène, est séparée de la couche inférieure qui se présente sous forme d'une masse pâteuse de chlorhydrate de phénylguanidine, souillé avec un peu de nitrobenzène.

Le chlorhydrate de phénylguanidine étant très soluble dans l'eau et de ce fait difficile à purifier par recristallisation dans ce milieu, nous avons préféré isoler la phénylguanidine sous forme de son nitrate beaucoup moins soluble dans l'eau.

Nous avons dissous à cet effet la masse siropeuse de chlorhydrate de phénylguanidine dans 40 cm³ d'eau. Les traces de nitrobenzène, qui n'ont pas pu être séparée par décantation, sont extraites par l'éther. La solution est ensuite décolorée par du noir animal, puis additionnée d'acide nitrique dilué (20 % environ), ce qui provoque une abondante précipitation de nitrate de phénylguanidine blanc cristallin. Celui-ci peut être purifié davantage par simple recristallisation dans l'eau.

Le rendement est de 14 gr., soit de 74% de la théorie.

Le produit fond à 127-128° (1).

La p-tolylguanidine a été préparée de la même manière en partant du chlorhydrate de la p-toluidine.

Nous avons également isolé le nitrate de p-tolylguanidine, moins soluble que le chlorhydrate correspondant.

Le nitrate de p-tolylguanidine a été identifié par son point de fusion qui est de 146-147° (2).

(1) Kämpf, B. 37, p. 1682 (1904).

(2) Kämpf, *loc. cit.*

Le rendement est dans le même ordre de grandeur que celui de la phénylguanidine.

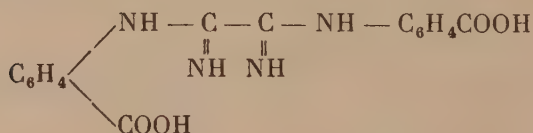
ACIDES GUANIDINO BENZOÏQUES.

Les acides guanidinobenzoïques sont peu étudiés jusqu'à présent et parmi les trois isomères théoriquement possibles, seuls les dérivés ortho et méta sont connus.

L'acide o-guanidinobenzoïque a été préparé par Wheeler et Merriam (1) en faisant réagir en milieu alcalin l'iodhydrate de la S-méthyl- ψ -thiourée sur l'acide anthranilique.

L'acide m-guanidinobenzoïque a été obtenu par Griess dans les réactions suivantes :

Action de la soude caustique sur la di-(3-carboxyphényl)-amidine de l'acide oxalique (2).



Condensation de la cyanamide avec l'acide m-aminobenzoïque en milieu aqueux et légèrement ammoniacal (3).

Action de l'ammoniaque sur la O-éthyl-N-(3-carboxyphényl)- ψ -urée (4) :

(1) Am. 29, p. 491.

(2) B. 1, p. 192 (1868) ; B. 3, p. 703 (1870) ; B. 16, p. 336 (1883).

(3) B. 7, p. 575 (1874).

(4) B. 8, p. 323 (1875).



Nous avons préparé les trois acides guanidino-benzoïques en faisant réagir en milieu alcoolique les chlorhydrates des acides ortho, méta et p-amino-benzoïques avec la cyanamide.

A une suspension de 26 gr. de chlorhydrate de l'acide o-aminobenzoïque dans 150 cm³ d'alcool 96 % on ajoute 6,5 gr. de cyanamide et on chauffe au bain-marie. Au bout de très peu de temps il y a dissolution complète. Cette solution donne lieu de nouveau après quelques instants à une nouvelle précipitation. On continue de chauffer encore pendant cinq heures, puis refroidit et filtre le précipité formé. Lavé à l'alcool, puis séché, le précipité représente 10 gr. d'un produit blanc, peu soluble dans l'eau froide, mais facilement dans l'eau chaude.

Le produit qui est neutre au tournesol, est par ailleurs soluble dans les acides minéraux dilués et dans les alcalis caustiques dilués.

Recristallisé dans l'eau, le produit de réaction se présente sous forme de fines aiguilles se décomposant vers 300°.

Le dosage d'azote pratiqué sur cette substance nous a permis de l'identifier avec l'acide guanidino-benzoïque.

Dosage d'azote. Subst. : 8,625 mgr., N₂ : 1,787 cm³ (20°, 736 mm.) ; N % : 23,38.

Calculé pour C₈H₉O₂N₃ : N % = 23,46.

La solution alcoolique, qui a été débarrassée du précipité par filtration, est évaporée à sec. Le résidu fortement acide, est dissous dans l'eau, puis neutralisé et rendu légèrement alcalin par du carbonate de sodium. On obtient dans ces conditions un précipité blanc qui a pu être identifié comme étant de l'acide guanidinobenzoïque. Il représente 9,5 gr. de sorte que le rendement en acide guanidinobenzoïque s'élève à 72 %.

Les acides méta et p-guanidinobenzoïques ont été obtenus de la même manière avec des rendements de 70-75 %.

Leurs propriétés sont identiques à celles de l'isomère ortho.

L'isomère méta, qui cristallise avec une molécule d'eau (1), se décompose vers 290° et l'isomère para entre 283-285°.

Ce dernier a été identifié par le dosage d'azote :
Subst. 4,997 mgr., N_2 : 1,034 cm³ (20°, 736 mm.) ;
N % : 23,35.

Calculé pour $C_8H_9O_2N_3$: N % = 23,46.

Le chlorhydrate de l'acide p-guanidinobenzoïque peut-être facilement isolé en traitant la base libre en suspension dans l'eau, par un excès d'acide chlorhydrique concentré, où le chlorhydrate est difficilement soluble.

(1) Griess, B. 1, p. 193 (1868).

Il se présente sous forme de fines aiguilles facilement solubles dans l'eau.

Dosage d'azote : Subst. : 5,951 mgr., N_2 : 1,015 cm³ (22°, 744 mm.) ; N % : 19,32.

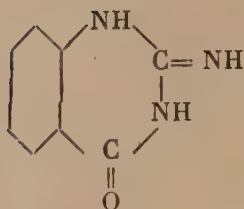
Calculé pour $C_8H_9O_2N_3$, HCl : N % = 19,53.

Remarques. — Les acides méta et p-guanidinobenzoïques peuvent être obtenus aussi en milieu aqueux et légèrement ammoniacal en faisant réagir les acides aminobenzoïques correspondants avec la cyanamide. On chauffe au bain-marie pendant 20-25 heures. Les rendements en acide guanidinobenzoïque sont moins bons et sont de l'ordre de 30 %. Ces mauvais rendements sont dus sans doute à une transformation partielle de la cyanamide en dicyandiamide.

En opérant la réaction en milieu neutre ou très faiblement acide, il se forme non pas les acides guanidinobenzoïques, mais des produits très peu solubles dans l'eau froide ainsi que dans l'eau bouillante. Leur nature n'a pu être déterminée jusqu'à présent.

L'acide anthranilique conduit par contre avec la cyanamide, soit en opérant en milieu légèrement ammoniacal, soit en effectuant la réaction en milieu neutre ou acide, uniquement à un produit de cyclisation, la 4-oxo-2-iminotétrahydroquinazoline, déjà identifiée par Griess (1).

(1) B. 13, p. 977 (1868).



En substituant à la cyanamide libre son dichlorhydrate et en engageant les chlorhydrates des acides aminobenzoïques dans un milieu indifférent et anhydre, tel que le nitrobenzène, nous n'avons pu obtenir des dérivés de la guanidine.

ACIDES GUANIDINOBENZÈNESULFONIQUES.

Parmi les acides guanidinobenzènesulfoniques, seul le dérivé para est connu. Il a été préparé par Ville (1) en faisant réagir la cyanamide en léger excès sur l'acide sulfanilique en milieu aqueux, légèrement ammoniacal à une température voisine de 100°.

Nos propres expériences ont montré que la liqueur de réaction n'a pas besoin d'être ammoniacale et que la condensation se produit en milieu neutre ou même faiblement acide.

Le rendement en acide p-guanidinobenzène-sulfonique est de 77 % de la théorie.

Le produit, purifié par recristallisation dans l'eau, ne se décompose que vers 320° (2).

(1) C. R. 104, p. 1281 (1887).

(2) Ville indique comme point de décomposition 180°.

Il a été identifié par le dosage d'azote : Subst. : 2,382 mgr., N_2 : 0,407 cm³ (20°, 746 mm.) ; N % : 19,54.

Calculé pour $C_7H_9O_3N_3S$: N % = 19,53.

L'acide m-guanidinobenzènesulfonique a été préparé d'après le même procédé.

17,5 gr. d'acide méthanilique sont dissous dans 150 cm³ d'eau bouillante. A cette solution on ajoute 6 gr. de cyanamide et on chauffe ce mélange pendant dix heures au bain-marie. On concentre ensuite par évaporation jusqu'à un volume de 50 cm³ environ. On obtient de cette manière un précipité brun-clair, que l'on filtre et lave avec un peu d'eau. En traitant ce produit par du noir animal, on obtient un produit blanc cristallin, qui se décompose vers 325°.

Les dosages d'azote et de soufre correspondent à l'acide guanidinobenzènesulfonique.

Le rendement est de 10,6 gr., soit de 49 % de la théorie.

Analyses :

Dosage d'azote. Subst. : 2,940 mgr., N_2 : 0,501 cm³ (21°, 740 mm.) ; N % : 19,28.

Dosage de soufre. Subts. : 0,2327 gr., $BaSO_4$: 0,2558 gr., S % : 15,10.

Calculé pour $C_7H_9O_3N_3S$: N % = 19,53, S % = 14,89.

Les propriétés de l'acide m-guanidinobenzène-sulfonique sont analogues à celles de son isomère para.

Il est peu soluble dans l'eau froide, mais assez facilement dans l'eau chaude. Sa solution aqueuse est neutre au tournesol. L'acide guanidinobenzène-sulfonique est soluble dans les acides minéraux dilués, chauds, de même que dans les alcalis dilués, sans se décomposer.

ACIDE GUANIDINO-1-NAPHTALÈNE-2,4-
DISULFONIQUE.

Ce composé se prépare comme les dérivés sulfoniques précédents.

32,5 gr. de sel monosodique de l'acide amino-1-naphtalène-2,4- disulfonique et 6 gr. de cyanamide sont dissous dans 150 cm³ d'eau. Cette solution est chauffée pendant dix heures au bain-marie, puis évaporée à faible volume. En refroidissant, il précipite un produit brun sale, qui est filtré et lavé avec un peu d'eau froide.

Le produit est décoloré par du noir animal et recristallisé dans très peu d'eau. Il se présente alors sous forme de petites aiguilles blanches, très facilement soluble dans l'eau et constituées par le sel monosodique de l'acide guanidino-1-naphtalène-2,4-disulfonique.

Le rendement est de 16 gr., soit de 44 % de la théorie.

La constitution a été démontrée par l'analyse :

Dosage d'azote : Subst. : 7,548 mgr., N % 0,743 cm³ (19° 742 mm.) ; N % : 11,23.

Dosage de soufre. Subst. : 0,2379 gr., BaSO₄ : 0,2971 gr. ; S % : 17,15.

Dosage de sodium. Subst. : 0,4247 gr., Na₂SO₄ : 0,0776 gr., Na % : 5,92.

Calculé pour C₁₁H₁₀O₆N₃S₂Na : N % = 11,42 ; S % = 17,39 ; Na % = 6,25.

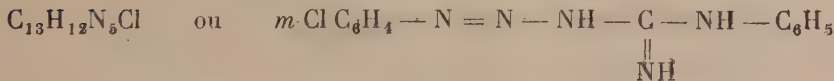
2^o Préparation et propriétés des diazoguanidines.

Ces dérivés sont préparés par action des sels de diazonium sur les guanidines en milieu légèrement alcalin et à une température voisine de 0°.

Les sels de diazonium utilisés sont tous préparés d'après la méthode de diazotation habituelle, à savoir, action d'une solution aqueuse de nitrite de sodium sur l'aminé en présence d'un excès d'acide chlorhydrique ou sulfurique.

Nous étudierons tout d'abord la préparation et les propriétés des diazoguanidines simples, telles que les diazophénylguanidines et les diazo-p-tolylguanidines, pour faire suivre la description des diazoarylguanidines et des diazoalcoylguanidines carboxylées et sulfonées.

m-CHLOROBENZÈNE DIAZO-GUANIDINO BENZÈNE



A une solution de 10 gr. (1/20 mol.-gr.) de nitrate de phénylguanidine dans 150 cm³ d'eau on ajoute,

en agitant, un léger excès de m-chloraniline diazotée, soit 7 gr. (1/20 mol.-gr. = 6,3 gr.). Cette solution fortement acide, maintenue à 0° par addition de glace, ne donne lieu à aucune réaction. Ce n'est qu'en rendant le milieu légèrement alcalin par du carbonate de sodium, qu'il se forme un précipité jaune floconneux que l'on filtre au bout d'une demi-heure et lave à l'eau. Le filtrat, abandonné à lui-même, donne lieu à une nouvelle précipitation, il est vrai, en quantité moins abondante et qui se répète d'ailleurs après une seconde filtration. Les précipités sont réunis et séchés sur assiette poreuse.

Nous obtenons ainsi 9,5 gr., soit un rendement de 70 %, de chlorobenzène-diazo-guanidinobenzène, dont la constitution est démontrée par l'analyse et par les produits de scission, auxquels ce composé donne lieu, par action d'acide sulfurique dilué à chaud.

A l'état brut, le produit de réaction se présente sous forme de poudre jaune brun, insoluble dans l'eau mais soluble dans les alcalis caustiques concentrés et dans les solvants organiques. Il peut être recristallisé dans l'acétone et se présente alors sous forme de petits cristaux de couleur jaune pâle, qui fondent en se décomposant à 215°.

Analyses :

Dosage d'azote. Subst. : 6,546 mgr., N₂ : 1,478 cm³ (24°, 744 mm.), N % : 25,40.

Dosage de chlore. Subst. : 0,1309 gr., AgCl : 0,0703 gr., Cl % : 13,28.

Calculé pour $C_{13}H_{12}N_5Cl$: N % = 25,64 ; Cl % = 12,99.

Action de l'acide sulfurique dilué. — A froid, l'action de l'acide sulfurique dilué sur cette diazoguanidine est très peu accusée. Des traces de sel de diazonium, identifié par l'addition de naphtolate de sodium conduisant à un colorant azoïque, ne démontrent en effet qu'une faible scission. Celle-ci est par contre quantitative en opérant cette action à chaud de la manière suivante :

4 gr. de produit de copulation sont mis en suspension dans 100 cm³ d'acide sulfurique à 4 % environ, puis on chauffe à l'ébullition et à reflux. Dans ces conditions le produit mis en réaction se décompose en donnant lieu à une huile brunâtre à odeur phénolique. Au bout d'une heure on refroidit la liqueur de réaction, extrait le produit phénolique par l'éther. En évaporant ce solvant, il reste une huile encore impure, mais dont la nature phénolique a été identifiée par le chlorure ferrique en milieu aqueux, qui donne lieu à la coloration violette caractéristique. Le produit phénolique contenant en outre du chlore, il ne peut s'agir que du m-chlorophénol, provenant de la décomposition du sulfate de m-chlorphényldiazonium. Ce dernier constitue en effet le premier terme dans la scission de la diazoguanidine.

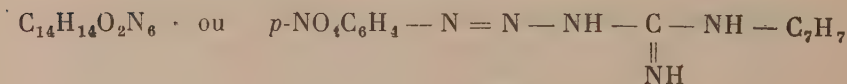
La solution sulfurique est concentrée par évaporation à 50cm³ environ et décolorée par du noir animal.

Une prise traitée à froid par une solution de nitrite de sodium ne donne lieu à aucune diazotation, ce qui prouve l'absence de toute amine aromatique, notamment celle de m-chloraniline.

En ajoutant par contre à la solution sulfurique une solution aqueuse d'acide picrique, il se forme un précipité jaune constitué par de fines aiguilles fondant à 220-222°. Ce picrate a été identifié avec le picrate de phénylguanidine au moyen d'un échantillon spécialement préparé.

Cette scission en sel de diazonium et phénylguanidine peut également être réalisée, mais d'une manière plus lente et moins complète, par l'acide acétique à chaud.

p-NITROBENZÈNE DIAZO-GUANIDINO-p-TOLUÈNE.



La copulation de la p-tolylguanidine avec le chlorure de p-nitrophényldiazonium se pratique comme dans le cas précédent.

10,6 gr. (1/20 mol.-gr.) de nitrate de p-tolylguanidine sont dissous dans 400 cm³ d'eau et on ajoute, à une température voisine de 0°, 7 gr. de p-nitraniline diazotée. Cette solution fortement acide est alors rendue légèrement alcaline par addition, sous agitation, de soude caustique étendue. Il se produit dans ces conditions une précipitation abondante de flo-

cons jaunes. Comme dans le cas de la phénylguanidine, cette précipitation n'est pas quantitative et se poursuit après plusieurs filtrations.

Le rendement est de 6 gr., soit environ de 80 % du rendement théorique.

Le produit de copulation est facilement soluble dans les solvants organiques et peut être purifié par dissolution dans l'acétone et précipitation fractionnée par addition de ligroïne. Il se présente alors sous forme d'aiguilles jaunes, qui se décomposent à 162-164°.

Le dosage d'azote correspond au p-nitrobenzène-diazo-guanidinotoluène.

Subst. : 6,160 mgr., N_2 : 1,514 cm³ (23°, 747 mm.) ;
N % : 27,86.

Calculé pour $C_{14}N_{14}O_2N_6$: N % = 28,18.

Cette diazoguanidine est également insoluble dans l'eau, mais soluble dans les alcalis caustiques relativement concentrés.

L'acide sulfurique dilué, de même que l'acide acétique glacial régénèrent à chaud le sel de diazonium initial.

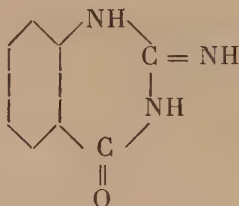
Action des sels de diazonium sur les acides guanidino-benzoïques.

Parmi les trois acides guanidinobenzoïques seul les isomères méta et para réagissent avec les sels de diazonium.

En dissolvant l'acide o-guanidinobenzoïque dans la soude caustique étendue et en ajoutant un léger excès d'une solution de diazo de la m-chloraniline préalablement neutralisée par du carbonate de sodium, il ne se produit aucune réaction.

En acidifiant la liqueur par de l'acide acétique dilué, on obtient un précipité blanc, qui, recristallisé dans l'eau, se présente sous forme de petites aiguilles blanches se décomposant vers 315°.

Le dosage d'azote répond à la 4-oxo-2-iminotétrahydroquinazoline.

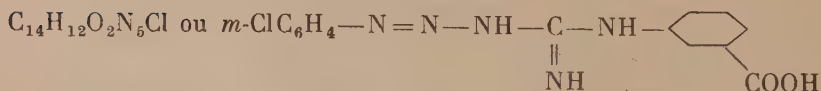


Dosage d'azote. Subst. : 5,720 mgr. N_2 : 1,316 cm^3 (23°, 744 mm.) ; $N\%$: 25,97.

Calculé pour C_8H_7O N_3 : $N\%$ 26,09.

Cette facile transformation en milieu alcalin de l'acide o-guanidinobenzoïque en ce produit de cyclisation intramoléculaire (1), rend la copulation impossible.

ACIDE m-CHLOROBENZÈNEDIAZO-GUANIDINO-
m-BENZOÏQUE.



(1) Wheeler, Johnson, Mc Farland, *loc. cit.*

8,8 gr. (1/20 mol.-gr.) d'acide m-guanidinobenzoïque cristallisé avec une molécule d'eau, sont dissous à froid dans 20 cm³ de soude caustique à 10 %. On dilue ensuite à 300 cm³, refroidit par addition de glace à 0° environ et ajoute, en agitant, 300 cm³ d'une solution contenant 7 gr. de m-chloraniline diazotée et préalablement neutralisée par du carbonate de sodium.

On observe dans ces conditions la formation d'un précipité gélatineux jauné, très mal filtrable. Conservé dans ce milieu aqueux, ce précipité commence lentement à se décomposer, ce qui se manifeste par la formation d'une mousse abondante et par le fait que le précipité entre de nouveau partiellement en solution.

Ces inconvénients peuvent être évités, en partie du moins, en saturant la liqueur de réaction par du chlorure de sodium et en acidifiant par de l'acide acétique dilué. Le précipité devient pulvérulent, plus stable, et peut-être facilement filtré. Le précipité est lavé à l'eau, puis séché sur assiette poreuse.

On obtient ainsi 11,5 gr. d'un produit brun foncé. Pour purifier ce produit, on le traite par de l'acétone à chaud, qui dissout la majeure partie. La solution obtenue est traitée à chaud par du noir animal et filtrée. En refroidissant, il précipite des aiguilles jeunes, très stables, qui ne commencent à brunir qu'à 115°, pour se décomposer complètement à 140°.

Les dosages de chlore et d'azote correspondent à la diazoguanidine.

Analyses :

Dosage d'azote. Subst. : 5,932 mgr., N_2 : 1,136 cm³ (21°, 746 mm.) ; N % : 21,83.

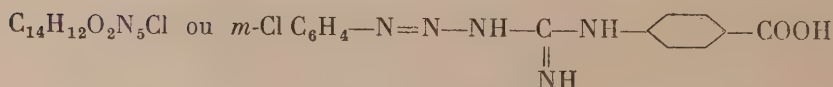
Dosage de chlore. Subst. : 0,2160 gr., AgCl : 0,0992 gr. Cl % : 11,36.

Calculé pour $C_{14}H_{12}O_2N_5Cl$: N % = 22,08 ; Cl = 11,04.

Le rendement en produit pur n'est que de 30 % environ.

Le faible résidu presque blanc et insoluble dans l'acétone, a pu être identifié, après décoloration par du noir animal et recristallisation dans l'eau, comme étant de l'acide guanidinobenzoïque inaltéré.

ACIDE m-CHLOROENZÈNEDIAZO-GUANIDINO-
p-BENZOÏQUE.



L'acide p-guanidinobenzoïque copule avec le chlorure de m-chlorphényldiazonium comme son isomère méta et le produit est isolé de la même manière.

En partant de 17,9 gr. (1/10 mol.-gr.) d'acide p-guanidinobenzoïque et de 14 gr. de m-chloraniline diazotée, on obtient 21 gr. de produit brun.

Celui-ci est purifié par recristallisation dans l'acétone et constitue alors également des aiguilles jaunes stables, se décomposant à 123-125°.

L'analyse, ainsi que les produits de scission, obtenus par l'action d'acide sulfurique dilué à chaud, démontrent la constitution d'une diazoguanidine.

Analyses :

Dosage d'azote. Subst. : 7,190 mgr., N_2 : 1,388 cm³ (22°, 744 mm.) ; N % : 21,87.

Dosage de chlore. Subst. : 0,2403 gr., AgCl : 0,1097 gr., Cl % : 11,29.

Calculé pour $C_{14}H_{12}O_2N_5Cl$: N % = 22,08 ; Cl % = 11,04.

Action de l'acide sulfurique dilué. — 3 gr. de la diazoguanidine sont mis en suspension dans 100 cm³ d'acide sulfurique à 4 % environ et chauffés à l'ébullition et à reflux pendant une heure. On refroidit, extrait le produit phénolique formé par l'éther. La solution aqueuse est concentrée par évaporation à 50 cm³ environ, puis neutralisée par du bicarbonate de sodium. En refroidissant il se forme un précipité abondant d'aiguilles blanches, qui, purifiées par recristallisation dans l'eau se décomposent vers 280°.

Ce produit, peu soluble dans l'eau froide, mais facilement soluble dans l'acide chlorhydrique dilué, ne se laisse pas diazoter.

Le dosage d'azote a permis de l'identifier avec l'acide guanidinobenzoïque.

Dosage d'azote. Subst. : 6,486 mgr., N_2 : 1,332 cm³ (19° 738 mm.) ; N % : 23,32.

Calculé pour $C_8H_9O_2N_3$: N % = 23,46.

Propriétés. — Ces composés, qui résultent de l'union du chlorure de m-chlorphényldiazonium avec les acides méta et p-guanidinobenzoïques, sont très stables à l'état pur et sec.

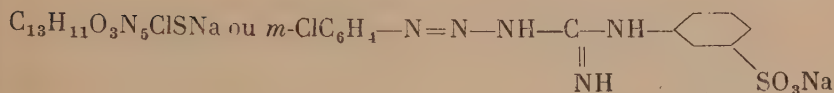
Ils sont insolubles dans l'eau, mais assez facilement solubles dans les alcalis dilués. Par action d'acide acétique ou d'acide formique dilué chaud, ces diazoguanidines régénèrent facilement le sel de diazonium mis en œuvre.

Leur solution alcaline est peu stable et se décompose au bout de quelques jours. Cette instabilité peut être illustrée en ajoutant une solution de β -naphtolate de sodium ou de sel alcalin d'une arylanilide de l'acide 2,3-oxynaphtoïque (« Naphtol A S »). Au début ce mélange est stable et ne donne lieu à aucune réaction. Ce n'est qu'au bout de 2 ou 3 jours qu'il y a formation d'un colorant azoïque rouge résultant de l'union du naphtol et du composé diazoïque de la m-chloraniline. Ce dernier provient de la décomposition de la diazoguanidine.

La formation du colorant azoïque peut, d'autre part, être rendue instantanée par action d'acide acétique, à chaud.

**Action des sels de diazonium
sur les acides guanidinobenzène-sulfoniques.**

**m-CHLOROBENZÈNEDIAZO-GUANIDINO BENZÈNE-
m-SULFONATE DE SODIUM.**



10 gr. 7 (1/20 mol.-g.) d'acide m-guanidinobenzène-sulfonique sont dissous à froid dans 20 cm³ de soude caustique à 10 %. On dilue à 300 cm³ environ et refroidit à 0° par addition de glace. On ajoute à cette solution en agitant 300 cm³ d'une solution contenant 7 gr. de m-chloraniline diazotée et préalablement neutralisée par du carbonate de sodium.

La liqueur de réaction prend une couleur jaune intense et il se forme, au bout de quelques secondes, un précipité jaune floconneux, qui peut être rendu beaucoup plus abondant en saturant par du chlorure de sodium.

Ce précipité est très peu stable. Conservé quelque temps en présence des eaux-mères, le précipité a tendance à entrer de nouveau en solution, et il se produit une mousse abondante, provenant sans doute d'un dégagement d'azote.

Une acidification par l'acide acétique ne rend pas le produit plus stable.

Le précipité est de ce fait, à filtrer immédiatement.

On lave sommairement avec une solution saturée de chlorure de sodium.

Le produit encore humide est dissous dans l'alcool. Par addition d'éther le produit de réaction précipite sous forme de flocons jaunes beaucoup plus stables dans le milieu alcool-éther.

On filtre, lave avec de l'éther et sèche rapidement dans un dessiccateur à vide, sur du pentoxyde de phosphore.

Le produit se présente alors sous forme de poudre jaune très stable se décomposant vers 140°.

Le rendement en produit pur est de 20-25 %.

L'analyse montre qu'il s'agit d'un sel de sodium de l'acide m-chlorobenzènediazoguanidinobenzène-sulfonique.

Analyses :

Dosages d'azote.

1° Subst. : 7,122 mgr., N₂ : 1.149 cm³ (22°, 744 mm.)
N % : 18,27.

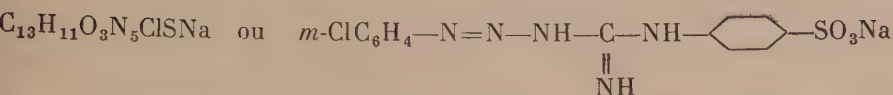
2° Subts. : 8,017 mgr., N₂ : 1,295 cm³ (20°, 740 mm.)
N % : 18,32.

Dosage de soufre. Subst. : 0,2008 gr., BaSO₄ : 0,1202 gr. ; S % : 8,22.

Dosage de sodium. Subst. : 0,2514 gr., Na₂SO₄ : 0,0461 gr. ; Na % : 5,94.

Calculé pour C₁₃H₁₁O₃N₅ClSNa : N % = 18,66 ;
S % = 8,53 ; Na % 6,13.

m-CHLOROBENZÈNEDIAZO-GUANIDINO BENZÈNE-
p-SULFONATE DE SODIUM.



L'acide para-guanidinobenzènesulfonique copule avec le chlorure de m-chlorphényldiazonium de la même manière que son isomète méta. Le produit de copulation est également peu stable en présence des eaux-mères, ou à l'état impur.

Purifié comme dans le cas précédent, cette diazo-guanidine, qui est aussi un sulfonate de sodium, se présente sous forme de poudre jaune se décomposant à 170°.

Sa constitution est démontrée par les analyses suivantes :

Analyses :

Dosage d'azote. Subst. : 6,690 mgr. N_2 : 1,063 cm^3 (18°, 748 mm.) ; N % : 18,34.

Dosage de soufre. Subst. : 0,2185 gr., BaSO_4 : 0,1330 gr. ; S % : 8,36.

Dosage de sodium. Subst. : 0,2237 gr., Na_2SO_4 : 0,0442 gr. ; Na % : 6,39.

Calculé pour $\text{C}_{13}\text{H}_{11}\text{O}_3\text{N}_5\text{ClSNa}$: N % = 18,66 ; S % = 8,53 ; Na % = 6,13.

Propriétés. — Les diazoguanidines qui dérivent des acides méta- et p-guanidinobenzènesulfoniques se

conservent à l'état sec et pur sans aucune décomposition.

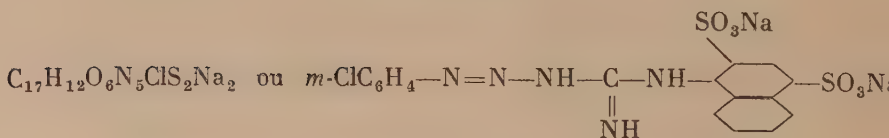
Elles sont relativement solubles dans l'eau et plus facilement dans l'alcool dilué.

L'acide acétique dilué et chaud produit très facilement une scission, en régénérant d'une part le sel de diazonium mis en œuvre et d'autre part le dérivé de guanidine initial.

En solution aqueuse, neutre ou faiblement alcaline, ces diazoguanidines sont moins stables que les dérivés carboxylés correspondants. Leur solution donne lieu en très peu de temps, même à froid, à un dégagement d'azote.

Cette instabilité se manifeste également vis-à-vis du β -naphtolate de soude, qui en très peu de temps conduit à une copulation.

m-CHLOROBENZÈNEDIAZO-GUANIDINO-
1-NAPHTALÈNE-2,4-DISULFONATE
DE SODIUM.



7,3 gr. (2/100 mol.-g.) de sel monosodique de l'acide guanidino-1-naphtalène-2,4-disulfonique sont dissous dans 100 cm³ d'eau. A cette solution, refroidie énergiquement par de la glace, on ajoute, en agitant, 2,5 gr. de m-chloraniline diazotée.

Dans ce milieu fortement acide il ne se produit

aucune réaction visible. Ce n'est qu'en rendant la solution légèrement alcaline par de la soude caustique très diluée, que la liqueur de réaction prend une coloration jaune intense. Il se produit en même temps un léger dégagement d'azote.

En saturant la solution par du chlorure de sodium, il se forme un précipité jaune abondant. Celui-ci, très peu stable, se transforme au bout de quelques seconde en une masse rouge visqueuse impossible à filtrer. On décante la solution aqueuse et on dissout le produit visqueux dans l'alcool à froid.

Le produit de copulation est précipité de sa solution alcoolique par de l'éther. Il se présente alors sous forme de flocons jaunes stables, pouvant être filtrés sans décomposition appréciable. En répétant cette opération de purification on aboutit à un produit pur, qui, séché dans un dessiccateur et en présence de pentoxyde de phosphore, se présente sous forme d'un produit pulvérulent de couleur jaune intense. Il se décompose vers 160°.

Le rendement en produit purifié n'est que de 20 % environ.

Les résultats de l'analyse montrent qu'il s'agit d'un sel disodique de l'acide chlorobenzènediazo-guanidinonaphtalènedisulfonique.

Analyses :

Dosages d'azote .

1° Subst. : 7,280 mgr., N₂ : 0,834 cm³ (19°, 734 mm.)
N % : 12,93.

2° Subst. : 6,975 mgr., N_2 : 0,803 cm^3 (20°, 734 mm.) ; N % : 12,96.

Dosage de soufre. Subst. : 0,2868 gr., $BaSO_4$: 0,2479 gr. ; S % : 11,87.

Dosage de sodium. Subst. : 0,2066 gr., Na_2SO_4 : 0,0550 gr. ; Na % : 8,62.

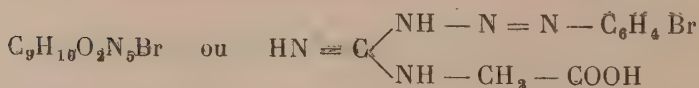
Calculé pour $C_{17}H_{12}O_6N_5ClS_2Na_2$; N % = 13,28 ; S % = 12,14 ; Na % = 8,73.

Propriétés. — Cette diazoguanidine est assez stable à l'état sec et pur. Elle est très facilement soluble dans l'eau et régénère le sel de diazonium mis en œuvre par action d'acide acétique dilué à froid.

La solution aqueuse est très peu stable. Déjà à froid, il y a un faible dégagement d'azote et cette solution, mélangée avec du β -naphtolate de sodium, donne presque immédiatement lieu à une copulation.

Action des sels de diazonium sur des guanidines aliphatiques.

p-BROMOBENZÈNEDIAZO-GLYCOCYAMINE.



5,8 gr. (1/20 mol.-g.) de glycocyamine sont dissous dans un excès de soude caustique, soit 40 cm^3 d'une solution à 10 %. On dilue ensuite à 300 cm^3 .

L'excès de soude caustique est nécessaire, pour ne pas créer une hydrolyse du sel de sodium de la glycocyamine au moment de la dilution.

A cette solution alcaline de glycocyclamine, refroidie à 0° par addition de glace, on ajoute en agitant 300 cm³ d'une solution de 9 gr. de p-bromaniline diazotée, préalablement neutralisée par du carbonate de sodium. La liqueur de réaction prend une coloration jaune claire et donne lieu, au bout de quelques heures, à un précipité jaune.

On filtre, lave le précipité jaune à l'eau et sèche sur assiette poreuse.

Il représente 7 gr. d'un produit pulvérulent jaune brun.

En acidifiant le filtrat par l'acide acétique dilué, il se forme un précipité gélatineux, presque blanc. On filtre, lave à l'eau et à l'alcool. Ce produit est purifié par dissolution dans de la soude caustique très diluée et reprecipitation par de l'acide acétique.

On obtient ainsi 3,4 gr. d'un produit presque blanc qui se décompose à 176-177°: Il est très stable et ne brunît que très légèrement à la longue.

Les dosages d'azote et de brome correspondent à une diazoglycocyclamine.

Analyses :

Dosages d'azote.

1° Subst. : 6,145 mgr., N₂ : 1,238 cm³ (21°, 746 mm.) ; N % : 22,96.

2° Subst. : 7,336 mgr., N₂ : 1,491 cm³ (21°, 740 mm.) ; N % : 22,98.

Dosage de brome. Subst. : 0,1258 gr., AgBr : 0,0782 gr ; Br % : 26,45.

Calculé pour $C_9H_{10}O_2N_5Br$: N % = 23,33 ; Br % 26,66.

En traitant le produit jaune par de l'alcool à 30-40°, ils se dissout en majeure partie et peut être recristallisé dans ce même solvant, il est vrai avec de mauvais rendements.

On obtient de petites aiguilles très stables, qui ne se décomposent qu'à 183°. L'analyse qualitative montre qu'il s'agit d'un sel de sodium ; mais, ni les dosages d'azote et de brome, ni les propriétés, ne nous ont permis de déterminer la constitution.

Nous n'avons pas pu exécuter un dosage de sodium, car nous ne disposions pas de quantités suffisantes du produit jaune purifié.

Analyses :

Dosages d'azote.

1° Subst. : 7,775 mgr., N_2 : 1,168 cm³ (21°, 746 mm.)
N % : 17,12.

2° Subst. : 6,333 mgr., N_2 : 0,933 cm³ (21°, 750 mm.) ; N % : 16,88.

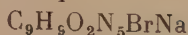
3° Subst. : 4,959 mgr., N_2 : 0,739 cm³ (20° 745 mm.)
N % : 17,02.

Dosages de brome.

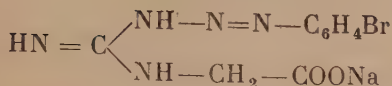
1° Subst. : 0,1147 gr., AgBr : 0,0775 gr. ; Br % : 28,75.

2° Subst. : 0,1022 gr., AgBr : 0,0687 gr. ; Br % : 28,61.

Calculé pour :



ou

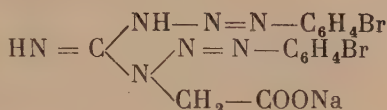


N % = 21,73 ; Br % = 24,84

Calculé pour :



ou



N % = 19,41 ; Br % = 31,68

Propriétés de la diazoglycocyamine blanche. — Le produit blanc est insoluble dans l'eau, mais soluble dans les alcalis caustiques et carbonatés. Il fournit des solutions très stables pouvant être conservées assez longtemps sans subir une décomposition appréciable.

Cette diazoguanidine régénère facilement par action de l'acide acétique dilué et chaud le sel de diazonium mis en œuvre.

Elle est par ailleurs, à l'état solide ou en solution neutre ou alcaline, passive envers le β -naphtolate de sodium et peut, par conséquent, être mélangée à celui-ci sans qu'il se produise une copulation.

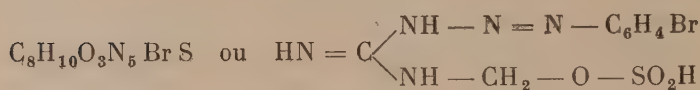
Celle-ci ne se produit qu'à la suite d'une addition d'acide acétique chaud.

Propriétés du composé diazoïque jaune. — Le produit est insoluble dans l'eau, mais soluble dans les alcalis caustiques dilués. Le carbonate de sodium est par contre capable de reprécipiter le composé de sa solution alcaline.

Il régénère, comme le dérivé précédent, par action d'acide acétique dilué chaud, le sel de diazonium initial.

Les solutions alcalines de ce composé diazoïque sont très stables et peuvent également être additionnées de β -naphtolate de sodium sans copulation prématurée. Celle-ci a lieu immédiatement sous l'effet d'acide acétique ou formique dilué et chaud.

ACIDE p-BROMOBENZÈNEDIAZO-GUANIDINOMÉTHYL
SULFUREUX.



L'acide¹ guanidinométhylsulfureux se comporte vis-à-vis des sels de diazonium comme la glycocyamine.

7,6 gr. (1/20 mol.-g.) d'acide guanidinométhylsulfureux finement pulvérisée sont dissous dans 50 cm³ de soude caustique à 10 %. On dilue ensuite à 500 cm³, refroidit par de la glace et ajoute, en agitant, 300 cm³ d'une solution de 9 gr. de p-bromaniline diazotée. Cette solution de diazo est préalablement neutralisée par du carbonate de sodium.

La liqueur de réaction prend lentement une coloration jaune orangé et il se forme en même temps un léger précipité floconneux jaune. On abandonne la liqueur de réaction à elle-même pendant quelques heures, puis on ajoute une solution saturée de chlorure de sodium.

On filtre le précipité jaune, lave à l'eau et sèche sur assiette poreuse. On obtient 6,4 gr. de produit.

Le filtrat, acidifié par l'acide acétique dilué, donne lieu à un précipité presque blanc et gélatineux. On filtre, lave avec un peu d'eau et d'alcool et sèche sur assiette poreuse. On obtient ainsi 4,5 gr., d'un produit pulvérulent, presque blanc et que l'on purifie par dissolution dans de la soude caustique très diluée et reprécipitation par de l'acide acétique. Le produit ainsi purifié est très stable et ne se décompose qu'à 145°.

L'analyse correspond à une diazoguaniidine.

Analyses :

Dosages d'azote.

1° Subst. : 5,787 mgr., N₂ : 1,030 cm³ (21°, 750 mm.);
N % : 20,37.

2° Subst. : 4,767 mgr., N₂ : 0,850 cm³ (21°, 750 mm.); N % : 20,43.

Dosage de brome et de soufre.

Subst. : 0,1348 gr., AgBr : 0,0748 gr. ; Br % : 23,61 ;
BaSO₄ : 0,0930 gr. ; S % : 9,47.

Calculé pour C₈H₁₀O₃N₅BrS : N % = 20,83 ; Br % = 23,78 S % = 9,52.

Le produit jaune, obtenu en premier lieu, peut être purifié par recristallisation dans l'alcool ou mieux encore en précipitant le produit de sa solution alcoolique au moyen d'éther. On obtient de cette manière de fines aiguilles jaunes, très stables et qui se décomposent à 172-173°.

Il s'agit d'un sel de sodium, mais dont la constitution n'a pu être déterminée.

Les dosages d'azote, de brome et de soufre ne correspondent ni au sel de sodium d'une diazoguanidine normale, ni au sel de sodium d'une disdiazoguanidine.

Analyses :

Dosages d'azote.

1° Subst. : 4,892 mgr., N_2 : 0,713 cm³ (22°, 744 mm.) ; N % : 16,51.

2° Subst. : 5,504 mgr., N_2 : 0,802 cm³ (20°, 744 mm.) ; N % : 16,63.

3° Subst. : 6,434 mgr., N_2 : 0,939 cm³ (21°, 744 mm.) ; N % : 16,59.

Dosages de brome.

1° Subst. : 0,1253 gr., AgBr : 0,080 gr. ; Br % : 27,17.

2° Subst. : 0,1199 gr., AgBr : 0,0757 gr. ; Br % : 28,87.

Dosages de soufre.

1° Subst. : 0,1253 gr. BaSO₄ : 0,0532 gr. ; S % : 5,83.

2° Subst. : 0,1199 gr., BaSO₄ : 0,0497 gr., S % : 5,69.

Calculé pour :

$C_8H_9O_3N_5BrSNa$ ou $HN = C \begin{cases} NH - N = N - C_6H_4Br \\ NH - CH_2 - O - SO_2Na \end{cases}$
N % = 19,55 ; Br % = 22,35 ; S % = 8,94.

$C_{14}H_{12}O_3N_7Br_2SNa$ ou $HN = C \begin{cases} NH - N = N - C_6H_4Br \\ N = N - C_6H_4Br \\ CH_2 - O - SO_2Na \end{cases}$
N % = 18,11 ; Br % = 29,57 ; S % = 5,91.

La faible quantité de produit jaune pur qui était à notre disposition, ne nous a pas permis de faire un dosage de sodium.

Propriétés des produits de copulation obtenus. —

Les propriétés des deux composés obtenus sont analogues à celles des produits obtenus avec la glyco-cyamine.

La diazoguanidine blanche est très stable et ne brunit que très légèrement à la longue. Elle régénère facilement, par simple addition d'acide acétique dilué et chaud, le sel de diazonium initial. Elle est facilement soluble dans les alcalis caustiques et carbonatés.

La stabilité est également remarquable en solution neutre ou légèrement alcaline. Cette solution peut être additionnée de β -naphtolate de sodium sans copulation prématurée. La copulation se produit par contre immédiatement par action d'acide acétique chaud.

Le composé jaune, également très stable, est soluble dans la soude caustique étendue, mais non dans les alcalis carbonatés.

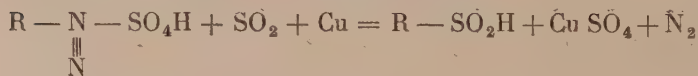
Par action d'acide acétique chaud il régénère le sel de diazonium mis en œuvre et il présente, vis-à-vis du β -naphtol, les mêmes particularités que le composé blanc précédent.

CHAPITRE II

Diazosulfones et sulfinates de diazonium.

1^o Préparation des acides arylsulfiniques.

Les acides sulfiniques, que nous avons copulés par la suite avec des sels de diazonium, ont été préparés d'après la méthode de Gattermann (1). Cette méthode consiste à faire réagir sur un sel de diazonium, en solution aqueuse, de l'anhydride sulfureux en présence de poudre de cuivre ou d'oxyde cuivreux (2). Le cuivre, respectivement l'oxyde cuivreux, catalyse la décomposition du sel de diazonium, et peut intervenir d'autre part, en quantité équimoléculaire, comme réducteur, d'après l'équation suivante :



En substituant l'alcool au métal, il suffit d'une petite quantité de sulfate de cuivre, pour transformer le sel de diazonium, en présence d'un grand excès d'acide sulfureux, en acide sulfinique (3).

(1) B. 32, p. 1136 (1899).

(2) D. R. P. 100702 Frdl., V, p. 44 (1897-1900).

(3) D. R. P. 130119 Frdl., VI, p. 64 (1900-1902).

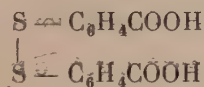
La méthode de Gattermann présente pourtant, dans certains cas, des difficultés. Celles-ci résident tout d'abord dans la réactivité des acides sulfiniques envers des réducteurs, tel que l'anhydride sulfureux. D'autre part, dans certains sels de diazonium, par exemple, dans ceux qui dérivent de l'o-nitraniline (1), où de l'acide sulfanilique, le remplacement du groupe diazonium par le reste sulfinique, ne peut être réalisé en opérant de la manière habituelle.

ACIDE BENZÈNESULFINIQUE-O-CARBOXYLÉ.

Ce composé est préparé d'après les indications de Gattermann (2).

Par recristallisation dans l'acide acétique glacial, nous avons obtenu l'acide benzènesulfinique-o-carboxylé pur, qui fond à 125°, en parfait accord avec le point de fusion trouvé par l'auteur précité. Nous n'avons pu vérifier, par contre, les données de la description de Davis et Smiles (3), d'après lesquelles, la substance n'est pas encore fondue à 270°.

Dans la préparation de l'acide benzènesulfinique-o-carboxylé, il se forme toujours accessoirement son dérivé de réduction, l'acide dithiosalicylique (P. F. 289-290°),



(1) Claasz, B. 44, p. 1415 (1911).

(2) *Loc. cit.*

(3) Soc. 97, p. 1295 (1910).

dont la quantité va en augmentant avec la durée de contact de l'acide sulfinique avec la solution saturée d'anhydride sulfureux.

L'acide dithiosalicylique a d'ailleurs déjà été obtenu et identifié par Henderson (1) et Gattermann (2).

ACIDE BENZÈNESULFINIQUE-p-CARBOXYLÉ.

Cet acide se prépare comme son isomère ortho.

13,7 gr. (1/10 mol.-gr.) d'acide p-aminobenzoïque sont dissous à chaud dans 75 cm³ d'eau et 25 gr. d'acide sulfurique concentré. On refroidit ensuite à 0° et diazote, sous bonne agitation, avec 7 gr. de nitrite de sodium dissous dans 35 cm³ d'eau.

En saturant la solution de diazo, toujours maintenue à 0°, par de l'anhydride sulfureux, elle prend une coloration orangé rouge. Cette coloration est à attribuer sans doute à la formation, même en milieu fortement acide, d'acide diazosulfonique.

Après avoir introduit dans la solution de diazo environ 15 gr. d'anhydride sulfureux, on traite sous bonne agitation, par 6 gr. de poudre de cuivre. Il se produit un fort dégagement d'azote, en même temps qu'il se forme un précipité jaunâtre, assez abondant.

Au bout d'une demi-heure, lorsque le dégagement d'azote a complètement cessé, on filtre.

Le filtrat, qui doit contenir en solution l'acide

(1) *Am. Chem. J.*, 21, p. 206-210.

(2) *Loc. cit.*

benzènesulfinique carboxylé, est extrait à l'éther. En évaporant ce solvant à température ordinaire, on obtient 6 gr. d'un produit brun sale, facilement soluble dans l'eau.

Par recristallisation dans l'acide acétique glacial et décoloration par du noir animal, on obtient environ 3 gr. de produit pur fondant à 202-203°.

Il se présente sous forme de petits cristaux enchevêtrés blancs, facilement solubles dans l'eau.

Le produit fournit les réactions caractéristiques des acides sulfiniques :

1° Coloration rouge avec le chlorure ferrique (1) ;

2° Coloration bleue avec du phénétol en milieu d'acide sulfurique concentré (2).

Le dosage de soufre correspond à l'acide benzènesulfinique carboxylé.

Subst. : 0,1512 gr. ; BaSO_4 . 0,1911 gr. ; S % : 17,36
Calculé pour $\text{C}_7\text{H}_6\text{O}_4\text{S}$: S % = 17,20.

Le précipité, insoluble dans l'eau, mais soluble dans la soude caustique, et qui se forme au moment du dégagement d'azote, n'a pas été identifié.

Il s'agit sans doute d'un produit de réduction, analogue à celui que l'on obtient dans la préparation de l'acide benzènesulfinique-o-carboxylé.

(1) Thomas, Soc. 95, p. 342 (1909).

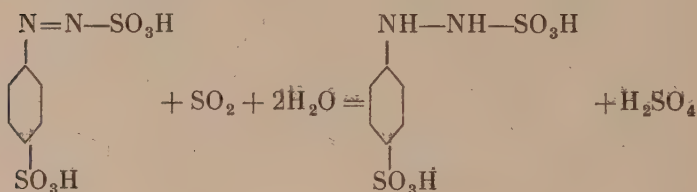
(2) Smiles, Le Rossignol, Soc. 89, p. 706 (1906).

ACIDE BENZÈNESULFINIQUE-p-SULFONÉ.

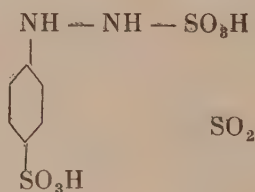
L'acide benzènesulfinique-p-sulfoné, ne peut être obtenu en effectuant la réaction de Gattermann à froid.

Dans cette réaction il se forme, en premier lieu, l'acide diazosulfonique, qui, très stable, ne cède pas son azote par action, à 0°, de la poudre de cuivre.

L'anhydride sulfureux réduit par contre ce composé en donnant naissance à l'acide N-sulfo-p-phénylhydrazine sulfonique :



Ce dernier se combine à une molécule d'anhydride sulfureux pour donner un composé d'addition orangé, peu stable :



17,3 gr. (1/10 mol. gr.) d'acide sulfanilique sont dissous dans 150 cm³ d'eau contenant 5,5 gr. de carbonate de sodium. On fait bouillir quelque temps pour éliminer l'aniline, qui accompagne l'acide sulfani-

lique brut sous forme de sulfate. On décolore ensuite par du noir animal et filtre. Au filtrat on ajoute 20 gr. d'acide sulfurique concentré et on diazote à une température de 10-12° par 7 gr. de nitrite de sodium dissous dans 35 cm³ d'eau. Le sel de diazonium de l'acide sulfanilique, très peu soluble, reste en suspension.

En saturant ensuite à 0° par l'anhydride sulfureux, le sel de diazonium se dissout en donnant une solution rouge orangé. L'addition de poudre de cuivre à cette solution, ne provoque aucun dégagement d'azote.

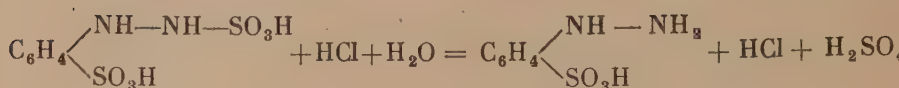
Par saturation au moyen de chlorure de sodium, on obtient par contre un précipité cristallin jaune orangé. On filtre, lave avec une solution saturée de chlorure de sodium et sèche sur assiette poreuse.

On obtient ainsi 18,5 gr. d'une substance jaune orangé, se dissolvant facilement dans l'eau. Sa solution se décolore lentement à froid, plus rapidement à chaud, en libérant de l'anhydride sulfureux. La solution incolore redevient jaune orangé, en la refroidissant et en y introduisant de l'anhydride sulfureux.

En saturant la solution incolore par du chlorure de sodium, il précipite un produit blanc cristallin. Celui-ci, purifié par recristallisation dans l'eau, présente les propriétés du sel de sodium, de l'acide N-sulfo-p-phénylhydrazinesulfonique.

Le produit blanc réduit en effet la liqueur de Fehling et est oxydé par l'eau de brome en sel de

diazonium. D'autre part, l'acide chlorhydrique à chaud libère de l'acide sulfurique :



Analyses :

Dosage d'azote. Subst. : 8,568 mgr., N_2 : 0,651 cm^3 (20°, 745 mm.) ; N % : 8,67.

Dosage de soufre. Subst. : 0,2061 gr., BaSO_4 : 0,3105 gr. ; S % : 20,69.

Dosage de l'acide sulfurique obtenu par action de l'acide chlorhydrique :

Subst. : 0,2449 gr., BaSO_4 : 0,1777 gr. ; S % : 9,96.

Dosage de sodium. Subst. : 0,3385 gr., Na_2SO_4 : 0,1524 gr. ; Na % : 14,58.

Calculé pour $\text{C}_6\text{H}_6\text{O}_6\text{N}_2\text{S}_2\text{Na}_2$: N % = 8,97 ; S % = 20,51 ; Na % = 14,74.

La substance jaune orangé est stable pendant un à deux jours, mais perd ensuite de l'anhydride sulfureux et se décolore.

Il s'agit d'un produit d'addition entre le sel de sodium de l'acide N-sulfo-p-phénylhydrazinesulfonique et d'une molécule d'anhydride sulfureux.

Analyses :

Dosage d'azote. Subst. : 7,734 mgr., N_2 : 0,487 cm^3 , (19°, 754 mm.) ; N % : 7,25.

Dosage de soufre. Subst. : 0,1252 gr., BaSO_4 : 0,2307 gr. ; S % : 25,31.

Calculé pour $C_6H_6O_6N_2S_2Na_2 \cdot SO_2$: N % = 7,44 ;
S % = 25,53.

En effectuant cependant la réaction de Gattermann à une température de 60° environ, on arrive à remplacer le groupe diazonium, dans le diazo de l'acide sulfanilique, par le reste - SO_2H .

17,3 gr. (1/10 mol.-gr.) d'acide sulfanilique sont diazotés de la manière habituelle.

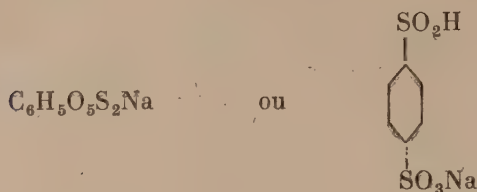
La suspension du diazo est versée par petites portions, et sous bonne agitation, dans 150 cm³ d'eau à 60°, saturée par de l'anhydride sulfureux et contenant en suspension 6 gr. de poudre de cuivre. Dans ces conditions, le sel de diazonium est immédiatement décomposé, ce qui se manifeste par un abondant dégagement d'azote. Si tout le diazo est introduit, on sépare par filtration l'excès de poudre de cuivre de la liqueur de réaction.

Le filtrat est saturé par du chlorure de sodium, ce qui provoque un abondant précipité cristallin blanc, que l'on filtre, lave avec une solution saturée de chlorure de sodium, et sèche sur assiette poreuse.

On obtient de cette manière 10,3 gr. de produit, soit un rendement de 43 % du rendement théorique.

Le produit est facilement soluble dans l'eau et sa solution aqueuse est acide au Rouge Congo. Il est purifié par recristallisation dans très peu d'eau. Il donne avec le chlorure ferrique, ainsi qu'avec le phénétol en milieu d'acide sulfurique concentré, les colorations caractéristiques des acides sulfiniques.

Les dosages de soufre et de sodium, correspondent au sel monosodique de l'acide benzènesulfinique-p-sulfoné.



Analyses :

Dosage de soufre. Subst. : 0,1957 gr., BaSO_4 : 0,3715 gr. ; S % : 26,07,

Dosage de sodium. Subst. : 0,4144 gr., Na_2SO_4 : 0,1250 gr. ; Na % : 9,76.

Calculé pour $\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_5\text{S}_2\text{Na}$: S % = 26,23 ; Na % = 9,42.

ACIDES 1,4-ET 2,6-SULFONAPHTALÈNE SULFINIQUES.

L'acide 1,4-sulfonaphtalènesulfinique a été préparé d'après les indications de Gattermann (1). Le remplacement du groupe diazonium dans le diazo de l'acide naphthionique se fait normalement et ne donne pas lieu à des réactions secondaires.

Son isomère, l'acide 2,6-sulfonaphtalènesulfinique encore inconnu, est préparé de la même manière en partant de l'acide 2-aminonaphtalène -6-sulfonique.

L'acide sulfinique est obtenu avec un rendement de 80-85 % du rendement théorique. Il se présente,

(1) *Loc. cit.*

après recristallisation dans l'eau et décoloration par du noir animal, sous forme de petits cristaux, légèrement gris.

Les dosages de soufre et de sodium correspondent à un sel monosodique.

Analyses :

Dosage de soufre. Subst. 0,2221 gr., BaSO_4 : 0,3473 gr. ; S % : 21,48.

Dosage de sodium. Subst. : 0,3445 gr., Na_2SO_4 : 0,0805 gr. ; Na % : 7,56.

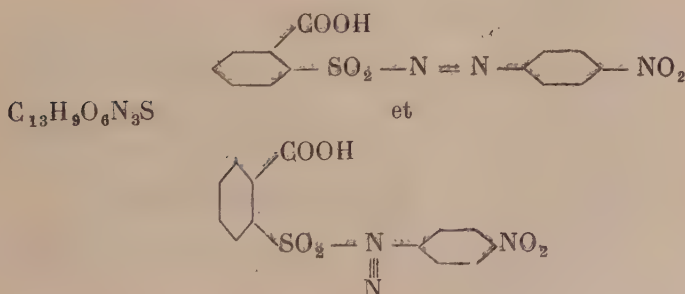
Calculé pour $\text{C}_{10}\text{H}_7\text{O}_5\text{S}_2\text{Na}$: S % = 21,77 ; Na % = 7,82.

**2^b Copulation des acides arylsulfoniques
carboxylés et sulfonés
avec des sels de diazonium.**

**p-NITROBENZÈNE-DIAZO-PHÉNYLSULFONE-
O-CARBOXYLÉE.**

et

**O-CARBOXY-BENZÈNESULFINATE
DE p-NITROPHÉNYL-DIAZONIUM.**



6,2 gr. (1/30 mol.-gr.) d'acide benzènesulfinique o-carboxylé sont dissous dans 150 cm³ d'eau. On refroidit à 0° par addition de quelques morceaux de glace et ajoute, en agitant, 4,8 gr. de p-nitraniline diazotée. Il se forme aussitôt un précipité floconneux jaune qui devient encore plus abondant, en neutralisant le milieu par l'acétate de sodium. Le précipité formé est très peu stable et se transforme en quelques instants en une masse pâteuse, rouge.

On décante la solution aqueuse et dissout le produit pâteux dans beaucoup de chloroforme. En évaporant la solution chloroformique d'un tiers environ de son volume, il se forme un précipité jaune sale, qui n'est plus soluble dans les solvants organiques, tels que, le chloroforme, l'éther, le benzène, mais se dissolvant par contre facilement dans l'eau. On le filtre, le lave au chloroforme et à l'éther.

On obtient ainsi 3 gr. d'un produit presque blanc. On le purifie en le dissolvant dans l'acide acétique glacial à une température de 60-65° et en le reprécipitant par addition d'éther. Il se présente alors sous forme de fines aiguilles blanches, qui se décomposent spontanément à 153°.

Le composé est facilement soluble dans l'eau et sa solution aqueuse copule immédiatement avec une solution alcoolique de β -naphtol. Il s'agit par conséquent d'un vrai sel de diazonium, l'o-carboxy-benzènesulfinat de p-nitrophényldiazonium.

Les dosages d'azote et de soufre confirment sa constitution.

Analyses :

Dosage d'azote. Subst. : 3,798 mgr., N_2 : 0,412 cm³ (23°, 747 mm.) ; N % : 12,30.

Dosages de soufre :

1° Subst. : 0,1147 gr., BaSO₄ : 0,0785 gr. ; S % : 9,40.

2° Subst. : 0,2183 gr., BaSO₄ : 0,1513 gr. ; S % : 9,52.

Calculé pour C₁₃H₉O₆N₃S : N % = 12,54 ; S % = 9,77.

La solution chloroformique, débarrassée du sel de diazonium précédent, donne naissance, par addition de ligroïne, à un précipité jaune cristallin. On filtre, lave à la ligroïne et sèche. On obtient ainsi 4,5 gr. d'un produit très stable, qui se présente sous forme de grandes paillettes jaunes brillantes, se décomposant à 128-129°.

Les dosages d'azote et de soufre correspondent à la diazosulfone, isomère au sulfinat de diazonium précédent.

Analyses :

Dosage d'azote. Subst. : 8,248 mgr., N_2 : 0,905 cm³ (20°, 742 mm.) ; N % : 12,48.

Dosage de soufre. Subst. : 0,1837 gr., BaSO₄ : 0,1291 gr. ; S % : 9,65.

Calculé pour C₁₃H₉O₆N₃S : N % = 12,54, S % = 9,77.

Propriétés de la diazosulfone. — Elle est assez stable et ne se décompose qu'au bout de quelques mois en brunissant.

La diazosulfone est insoluble dans l'eau, mais facilement soluble dans les solvants organiques, tels que, éther, alcool, chloroforme, acétone, benzène. Elle est également soluble dans les alcalis dilués. En milieu alcalin, la diazosulfone est très peu stable, et sa solution, primitivement jaune, se décolore en très peu de temps. Cette décoloration est sans doute à attribuer à une hydrolyse, donnant d'une part le p-nitrophénylisodiazotate et d'autre part le sel alcalin de l'acide benzènesulfinique-o-carboxylé. En acidifiant la solution décolorée, la diazosulfone se reforme en effet et précipite sous forme de flocons jaunes. Lorsqu'on ajoute, par ailleurs, à la solution incolore du β -naphtolate de soude, et en acidifiant, par la suite, à l'aide d'acide acétique dilué, une copulation se produit instantanément à froid.

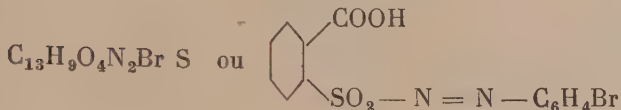
Ce phénomène de décoloration ne peut être observé qu'en solution très diluée. En essayant de faire une solution aqueuse concentrée, il y a brunissement et dégagement d'azote.

En solution alcoolique, en absence d'alcali ou d'acide, la diazosulfone ne copule avec le β -naphtol qu'au bout de quelques heures. Cette copulation est sans doute, à attribuer à une isomérisation de la diazosulfone en sulfinaté de diazonium.

La copulation peut être rendue instantanée par contre, en ajoutant à la solution alcoolique, contenant

la diazosulfone et du β -naphtol, de l'acide acétique chaud.

P-BROMOBENZÈNE DIAZO-PHÉNYLSULFONE-
O-CARBOXYLÉE.



En copulant l'acide benzènesulfinique-o-carboxylé avec le diazo de la p-bromaniline en milieu légèrement acide acétique, on obtient la diazosulfone correspondante. Celle-ci est plus stable et peut être facilement filtrée.

Elle est purifiée également en la dissolvant dans le chloroforme et en la reprecipitant par addition de ligroïne.

Elle se présente sous forme de paillettes jeunes se décomposant vers 103°.

Le rendement en produit pur est de 50 % environ.

Les propriétés de cette diazosulfone sont identiques à celles de la diazosulfone précédente.

Son isomère, le sulfinat de diazonium n'a, par contre, pas pu être isolé.

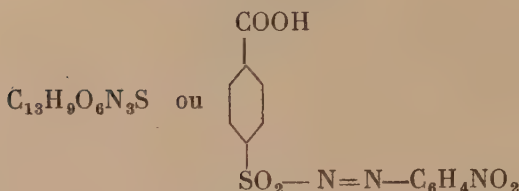
Analyses :

Dosage d'azote. Subst. : 7,974 mgr., N_2 : 0,530 cm³ (22°, 735 mm.) ; N % : 7,44.

Dosage de brome. Subst. : 0,2241 gr., AgBr : 0,1148 gr., B % : 21,79.

Calculé pour $C_{13}H_9O_4N_2BrS$: N % = 7,59 ; Br % = 21,68.

p-NITROBENZÈNE DIAZO-PHÉNYLSULFONE-
p-CARBOXYLÉE.



6,2 gr. (1/30 mol.-gr.) d'acide benzènesulfinique -p-carboxylé sont dissous dans 150 cm³ d'eau. On refroidit à 0° et ajoute, en agitant, 4,8 gr. de p-nitraniline diazotée. La liqueur de réaction fortement acide est neutralisée par addition d'acétate de sodium. Il se forme dans ces conditions un précipité volumineux jaune, très stable, que l'on filtre, lave à l'eau et sèche sur assiette poreuse.

On obtient 9 gr. de produit, soit un rendement de 80 % du rendement théorique.

La diazosulfone obtenue est très stable et peut être purifiée par recristallisation dans l'alcool. Elle se présente alors sous la forme de petits cristaux jaune paille, qui se décomposent à 139°.

Les dosages d'azote et de soufre confirment sa constitution.

Analyse :

Dosage d'azote. Subst. : 5,218 mgr., N₂ : 0,572 cm³ (20°, 741 mm.) ; N % = 12,45.

Dosage de soufre. Subst. : 0,2006 gr., BaSO₄ : 0,1420 gr. ; S % : 9,72.

Calculé pour C₁₃H₉O₆N₃S : N % = 12,54 ; S % 9,77.

Propriétés. — La diazosulfone obtenue est beaucoup plus stable que les diazosulfones o-carboxylées. Elle peut être conservée indéfiniment sans se décomposer.

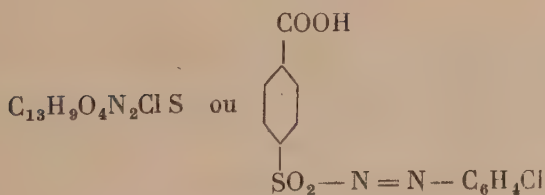
La diazosulfone p-carboxylée est également assez facilement soluble dans les solvants organiques. Elle est insoluble dans l'eau, mais elle se dissout, par contre, facilement dans les alcalis dilués.

Cette solution alcaline est beaucoup plus stable que celle des diazosulfones o-carboxylées. La décoloration, due à un phénomène d'hydrolyse, se produit également, mais plus lentement.

La solution alcoolique de la diazosulfone ne donne lieu à aucune copulation avec du β-naphtol. La diazosulfone régénère cependant le sel de diazonium mis en œuvre, soit par action d'acide chlorhydrique dilué, chaud, soit par action d'acide acétique chaud.

Une isomérisation en sulfinat de diazonium n'a pas été observée.

m-CHLOROBENZÈNEDIAZO - PHÉNYLSULFONE-
p-CARBOXYLÉE.



En effectuant la copulation de l'acide benzène-sulfinique -p-carboxylé avec le diazo de la m-chloraniline, dans les mêmes conditions qu'avec le diazo de la p-nitraniline, on obtient également une diazosulfone stable avec un rendement de 80 %.

Elle est purifiée par recristallisation dans l'alcool et se présente alors sous forme de petits cristaux jaune clair, qui se décomposent à 136-137°.

Ses propriétés sont identiques à celles de la diazosulfone réalisée avec le diazo de la p-nitraniline.

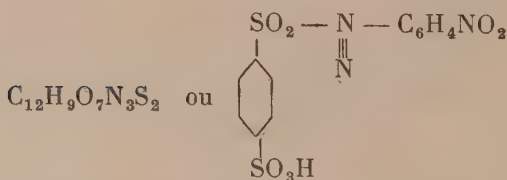
Analyses :

Dosage d'azote. Subst. : 8,275 gr., N₂ : 0,629 cm³ (22°, 738 mm.) ; N % : 8,54.

Dosage de chlore. Subst. : 0,2050 gr., AgCl : 0,0915 g Cl % : 11,04.

Calculé pour C₁₃H₉O₄N₂ClS : N % = 8,64 ; Cl % = 10,80.

p-SULFO-BENZÈNESULFINATE DE p-NITROPHÉNYL-DIAZONIUM.



5 gr. (1/50 mol.-gr.) de sel monosodique de l'acide benzènesulfinique -p-sulfoné sont dissous dans 80 cm³ d'eau. On refroidit à 0° et ajoute une solution concentrée de 2,8 gr. de p-nitraniline diazotée. Il se

forme au bout de très peu de temps, un précipité cristallin blanc, que l'on filtre, lave avec très peu d'eau glacée et sèche sur du papier filtre.

On obtient ainsi 4,5 gr. d'un produit bien cristallisé, facilement soluble dans l'eau.

La solution aqueuse donne immédiatement lieu à une copulation avec une solution alcoolique de β -naphtol. En chauffant le produit dans l'alcool en présence de sulfate de cuivre, il y a dégagement d'azote, formation d'acétaldéhyde et de nitrobenzène.

Il s'agit par conséquent d'un sel de diazonium. Il peut être conservé un à deux jours, puis il commence à se décomposer.

L'analyse correspond à un sel de sodium du sulfo-benzènesulfinate de p-nitrophényldiazonium.

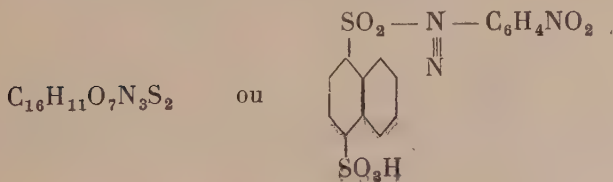
Analyses :

Dosage d'azote. Subst. : 6,587 mgr., N_2 : 0,607 cm^3 (20°, 740 mm.), N % : 10,45.

Dosage de soufre. Subst. : 0,1546 gr., $BaSO_4$: 0,1840 gr. ; S % : 16,35.

Calculé pour $C_{16}H_{11}O_7N_3S_2Na$: N % = 10,69 ; S % = 16,28.

4-SULFO-NAPHTALÈNE-1-SULFINATE DE p-NITRO-PHÉNYLDIAZONIUM.



6 gr. (1/50 mol.-gr.) de sel monosodique de l'acide 1,4-sulfonaphtalènesulfinique sont dissous dans 100 cm³ d'eau. On refroidit à 0° par addition de glace et ajoute, en agitant, 2,8 gr. de p-nitraniline diazotée.

Il se forme un faible précipité brun, qui, en saturant la solution par du chlorure de sodium, devient plus abondant. On filtre, lave le précipité avec une solution saturée de chlorure de sodium, et le sèche sommairement sur assiette poreuse.

Le produit de réaction ainsi isolé se présente sous forme d'une masse goudronneuse brun noir.

En traitant ce produit par de l'acide acétique glacial à 50° environ, il s'y dissout presque complètement. Cette solution est traitée à plusieurs reprises par du noir animal, puis additionnée d'éther à froid.

On obtient dans ces conditions un précipité floconneux brun clair, très stable et assez difficilement soluble dans l'eau. Il se décompose spontanément vers 132°.

La solution aqueuse donne lieu à une copulation instantanée avec une solution de β -naphtolate de sodium.

Il ne peut s'agir, par conséquent, que d'un sel de diazonium.

L'analyse correspond à un sel de sodium d'un sulfonaphtalènesulfinate de p-nitrophényldiazonium.

Analyses :

Dosage d'azote. Subst. : 7,814 mgr., N₂ : 0,636 cm³ (21°, 738 mm.) ; N % : 9,17.

Dosage de soufre. Subst. : 0,1730 gr., BaSO_4 : 0,1850 gr. ; S % : 14,69.

Dosage de sodium. Subst. : 0,3074 gr., Na_2SO_4 : 0,0524 gr. ; Na % : 5,52.

Calculé pour $\text{C}_{16}\text{H}_{10}\text{O}_7\text{N}_3\text{S}_2\text{Na}$: N % = 9,48 ; S % = 14,45 ; Na % = 5,19.

6-SULFO-NAPHTALÈNE-2-SULFINATE
DE p-NITROPHÉNYLDIAZONIUM.

En opérant dans les mêmes conditions que précédemment, la copulation de l'acide 2,4-sulfonaphtalènesulfinique avec le diazo de la p-nitraniline conduit également à un sel de diazonium. Il se présente, purifié comme dans le cas précédent, sous la forme d'une poudre brun clair, très stable, et peu soluble dans l'eau.

Il s'agit également d'un sel de sodium.

Analyses :

Dosages d'azote.

1^o Subst. : 8,244 mgr. N_2 : 0,663 cm^3 (20°, 740 mm.)
N % : 9,12.

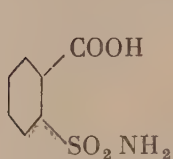
2^o Subst. : 7,548 mgr. N_2 : 0,612 cm^3 (21°, 740 mm.)
N % : 9,16.

Dosage de sodium. Subst. : 0,3817 gr., Na_2SO_4 : 0,0646 gr. ; Na % : 5,48.

Calculé pour $\text{C}_{16}\text{H}_{10}\text{O}_7\text{N}_3\text{S}_2\text{Na}$: N % = 9,48 ; Na % = 5,19.

3^o Copulation des arylsulfamides carboxylées avec des sels de diazonium.

L'ortho et la para benzènesulfamide carboxylées ont



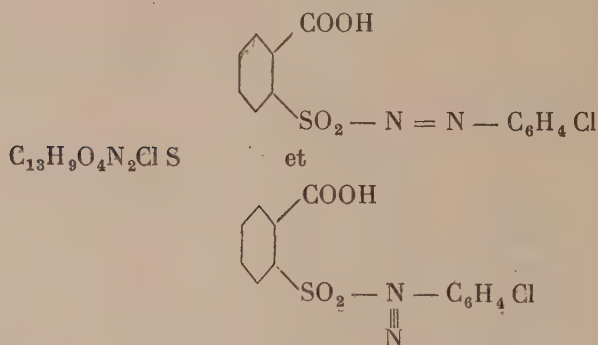
P. F. 159-160°



P. F. 280°

été préparées à partir de l'ortho et du para toluènesulfochlorure. Ces derniers sont transformés tout d'abord, par action de l'ammoniaque concentrée, en toluènesulfamides, que l'on oxyde ensuite par du permanganate en milieu fortement alcalin (1).

M-CHLOROBENZÈNEDIAZO-PHÉNYLSULFONE-O-CAR-
BOXYLÉE et
O-CARBOXY-BENZÈNESULFINATE
DE M-CHLORPHÉNYLDIAZONIUM.



(1) Fahlberg et List, B. 21, p. 243 (1888).

10 gr. (1/20 mol.-gr.) de benzènesulfamide-o-carboxylée sont dissous dans 250 cm³ d'eau. On refroidit à 0° par addition de glace et ajoute 13 gr. de m-chloraniline diazotée. Dans ce milieu fortement acide il ne se produit aucune réaction. Ce n'est qu'en rendant la liqueur de réaction nettement alcaline par de la soude caustique, que celle-ci prend une coloration jaune orangé, en même temps qu'il se forme une huile rouge.

Cette huile, à odeur de nitrobenzène, et qui constitue de la m-chloro-benzènediazolimide, est extraite à l'éther.

Le milieu aqueux est rendu ensuite acide par l'acide acétique dilué. Il se forme dans ces conditions un précipité jaune floconneux, qui a tendance à se décomposer. On l'extrait de ce fait immédiatement à l'éther. Le produit de réaction est précipité de sa solution étherée par addition de ligroïne. Il se présente alors sous forme de paillettes jaunes, qui se décomposent à 118°-120°.

Le rendement en produit pur est de 45 %.

Les dosages d'azote et de chlore correspondent à une diazosulfone.

Analyses :

Dosage d'azote. Subst. : 8,226 mgr., N₂ : 0,603 cm³ (19°, 742 mm.) ; N % : 8,37.

Dosage de chlore. Subst. : 0,2004 gr., AgCl : 0,0894 gr. ; Cl % : 11,04.

Calculé pour C₁₃H₉O₄N₂Cl S : N % = 8,64 ; Cl % = 10,80.

Propriétés. — La diazosulfone est peu stable et se décompose en brunissant au bout de quelques semaines.

Elle présente les mêmes propriétés que la diazosulfone réalisée avec l'acide benzènesulfinique-o-carboxylé et le diazo de la p-nitraniline.

Elle donne lieu, en particulier, en abandonnant sa solution étherée, à une isomérisation en sulfinate de diazonium.

Ce composé se sépare sous forme de longues aiguilles parfaitement blanches, assez stables, et très facilement solubles dans l'eau.

Sa solution aqueuse copule immédiatement avec une solution alcoolique de β -naphtol.

Il se décompose spontanément à 128-130°.

Analyses :-

Dosage d'azote. Subst. : 7,762 mgr., N_2 : 0,569 cm³, (19°, 738 mm.) ; N % : 8,32.

Dosage de chlore. Subst. : 0,2106 gr., AgCl : 0,0942 gr. ; Cl % : 11,07.

Calculé pour $C_{13}H_9O_4N_2ClS$: N % = 8,64 ; Cl % = 10,80.

p-NITROBENZÈNEDIAZO-PHÉNYLSULFONE-
p-CARBOXYLÉE.

10 gr. (1/20 mol.-gr.) de benzènesulfamide-p-carboxylée sont dissous dans 250 cm³ d'eau et du carbonate de sodium. On refroidit à 0°, ajoute 14 gr. de

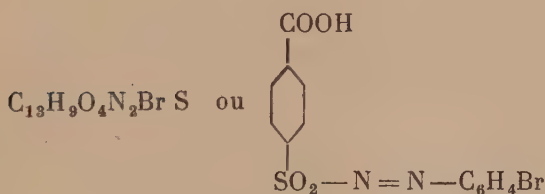
p-nitraniline diazotée et rend la solution alcaline par de la soude caustique diluée. On abandonne la liqueur de réaction à elle-même pendant quelque temps, puis on extrait le précipité formé, constitué par de la p-nitrobenzènediazoïmide, à l'éther.

La solution aqueuse, de couleur jaune orangé, est rendue ensuite acide par addition d'acide acétique dilué.

Il se forme un précipité jaune stable, identifié avec la diazosulfone, que nous avons déjà décrite en copulant l'acide benzènesulfinique-p-carboxylé avec le diazo de la p-nitraniline.

Le rendement est de 87 % du rendement théorique.

p-BROMOBENZÈNEDIAZO-PHÉNYLSULFONE-
p-CARBOXYLÉE.



En copulant dans les mêmes conditions que dans le cas précédent, la benzènesulfamide-p-carboxylée avec le diazo de la p-bromaniline, on obtient avec un rendement de 85 % environ, la p-bromobenzènediazo-phénylsulfone-p-carboxylée.

Elle se présente, purifiée par recristallisation dans l'alcool, sous forme de petits cristaux jaunes, qui se décomposent à 156°.

Ses propriétés sont identiques à celles des diazosulfones-p-carboxylées.

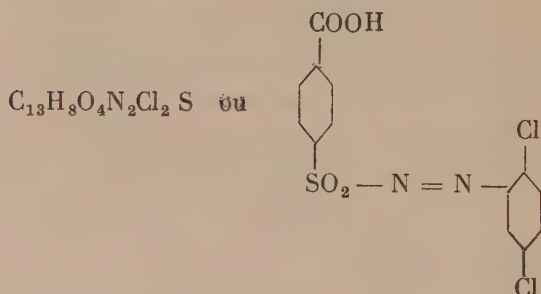
Analyses :

Dosage d'azote. Subst. : 8,588 mgr., N_2 : 0,598 cm³, (24°, 740 mm.) ; N % : 7,79.

Dosage de brome. Subst. : 0,0931 gr., AgBr : 0,0474 gr. ; Br % : 21,67.

Calculé pour $C_{13}H_8O_4N_2BrS$: N % = 7,59 ; Br % = 21,68.

DICHLORO BENZÈNE DIAZO-PHÉNYLSULFONE-
p-CARBOXYLÉE.



La copulation de la benzènesulfamide-p-carboxylée avec le diazo de la 2,5-dichloraniline s'effectue encore de la même manière, que dans les cas précédents.

On obtient le diazosulfone également avec un rendement de 85 %.

Purifiée par recristallisation dans l'alcool, elle se présente sous forme de cristaux jaune orangé, dont le point de décomposition est situé à 178°.

Ses propriétés sont celles des diazosulfones-p-carboxylées en général.

Sa constitution a été démontrée par l'analyse.

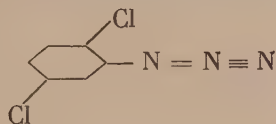
Analyses :

Dosage d'azote. Subst. : 8,005 mgr., N_2 : 0,555 cm³, (18°, 744 mm.) ; N % : 7,96.

Dosage de chlore. Subst. : 0,1478 gr., AgCl : 0,1160 gr. ; Cl % : 19,42.

Calculé pour $C_{13}H_8O_4N_2Cl_2$ S : N % = 7,80 ; Cl % = 19,50.

La 2,5-dichlorobenzènediazoïmide encore inconnue,



qui se forme dans cette réaction, a été isolée en évaporant sa solution étherée. Le résidu, qui constitue une huile brune, est traité par très peu d'alcool. Cette solution alcoolique est décolorée par du noir animal, puis refroidie énergiquement par un mélange de glace et de sel. La diazoïmide précipite dans ces conditions sous forme de longues aiguilles parfaitement blanches. Elle fond à 27-28°.

Comme toutes les diazoïmides, elle brunit à la longue.

Analyses :

Dosage d'azote. Subst. : 7,127 mgr., N_2 : 1,374 cm³ (18°, 745 mm.) ; N % : 22,17.

Dosage de chlore. Subst. : 0,1052 gr., AgCl :
0,1581 gr. ; Cl % : 37,17.

Calculé pour $\text{C}_6\text{H}_3\text{N}_3\text{Cl}_2$: N % = 22,34 ; Cl % =
37,23.

CONCLUSION

La présente étude essaie d'obtenir des composés diazoïques solides et stables avec la particularité d'être solubles dans l'eau.

La stabilité et la solubilité sont indispensables pour atteindre le but qui est poursuivi, de pouvoir combiner ces composés diazoïques, en milieu neutre ou alcalin, avec des naphthols, sans qu'il y ait une formation prématurée de colorants azoïques.

Des composés diazoïques de cette espèce ont été réalisés :

1° dans la famille des diazoamidines, qui comprennent les diazoguanidines.

2° dans la famille des diazosulfones.

Nous avons tout d'abord montré que les arylguanidines simples, telles que la phénylguanidine, la p-tolylguanidine, sont capables de réagir avec des sels de diazonium en milieu alcalin en conduisant uniquement à des aryldiazoguanidines très stables. Ces diazoguanidines régénèrent le sel de diazonium initial et l'arylguanidine mise en œuvre par action d'acides à chaud.

Par l'introduction de groupes carboxyles ou sulfoniques dans le reste aryle des arylguanidines, nous avons réalisé, par copulation avec des sels de diazonium, des diazoguanidines solubles dans l'eau sous forme de leurs sels alcalins. Ces combinaisons régénèrent également les sels de diazonium mis en œuvre, mais, tout en étant stables à l'état solides, elles ne le sont que relativement en solution aqueuse. Ce manque de stabilité caractérise notamment les aryldiazoguanidines sulfonées, qui dérivent des acides méta et p-guanidinobenzènesulfoniques, de l'acide guanidinonaphtalène disulfonique. L'instabilité se manifeste en particulier avec le β -naphtolate de sodium qui conduit, même en milieu alcalin, à une copulation lente.

Nous avons également copulé des alcoylguanidines, tels que la glycocyamine, l'acide guanidinométhylsulfureux, avec des sels de diazonium. Les produits de copulation sont solubles dans l'eau à l'état de leurs sels alcalins et se distinguent des aryldiazoguanidines précédentes par leur plus grande stabilité. Elles répondent, par conséquent, le plus parfaitement aux conditions précitées : elles peuvent être mélangées, en milieu neutre ou alcalin, avec des naphthols, sans qu'il y ait une formation prématurée de colorants azoïques. Ces derniers ne prennent naissance que par action d'acide acétique dilué, à chaud.

Quant aux diazosulfones, notre étude montre les difficultés auxquelles se heurtent leur préparation.

En effet, dès que l'acide sulfinique, qui est copulé avec des sels de diazonium, renferme dans le reste aryle de sa molécule des substituants carboxyliques ou sulfoniques, la formation des diazosulfones peut être compromise par celle de leurs isomères, les sulfinates de diazonium.

Ainsi l'acide benzènesulfinique-o-carboxylé, copulé avec des sels de diazonium en milieu neutre ou faiblement acide, conduit tout d'abord aux diazosulfones correspondantes. Celles-ci sont capables de s'isomériser en très peu de temps, soit en solution aqueuse, soit en les conservant en solution dans un solvant organique, en sulfinates de diazonium. Ces sels de diazonium se distinguent des diazosulfones dont ils dérivent, en particulier par leur solubilité dans l'eau et par leur faculté de copuler immédiatement avec du β -naphtolate de sodium.

L'acide benzènesulfinique-p-carboxylé, copulé avec des sels de diazonium, donne naissance uniquement à des diazosulfones. Tout en étant stables et solubles dans l'eau à l'état de leurs sels alcalins, elles ne le sont que relativement en solution. Mélangées avec des naphtols alcalins, les diazosulfones sont capables de copuler à la longue, même en solution alcaline.

La copulation peut, par contre, être rendue instantanée par addition d'acide acétique chaud.

Les diazosulfones carboxylées, en contact avec de la soude caustique, subissent comme toutes les diazosulfones, une transformation en isodiazotates.

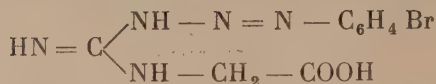
Notre étude montre enfin que les acides arylsulfoniques sulfonés traités par des sels de diazonium ne conduisent directement qu'à des sulfinates de diazonium.

1° Guanidines.

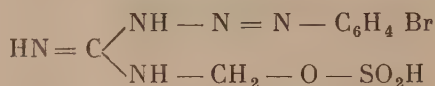
$$\text{HN}=\text{C} \begin{cases} \text{NH}_2 \\ \text{NH}-\text{CH}_2-\text{O}-\text{SO}_2\text{H} \end{cases}$$
$$p\text{-C}_6\text{H}_4 \begin{cases} \text{COOH} \\ \text{NH} \text{---} \text{C} \text{---} \text{NH}_2 \\ \quad \quad \quad \parallel \\ \quad \quad \quad \text{NH} \end{cases}$$
$$m - \text{C}_6\text{H}_4 \begin{cases} \text{SO}_3\text{H} \\ \text{NH} - \text{C}(\text{NH}) - \text{NH}_2 \end{cases}$$
NC(=O)Nc1ccc2c(c1)ccc(S(=O)(=O)[Na])cc2S(=O)(=O)O

2° Diazoguanidines.

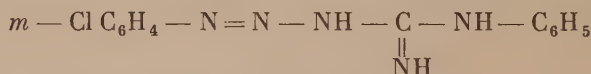
p-bromobenzènediazo-glycocyamine, P. déc. 176-177°.



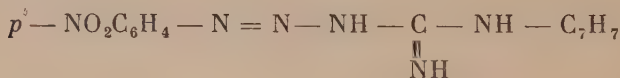
Acide p-bromobenzènediazo-guanidinéméthyl-sulfureux P. déc. : 145°.



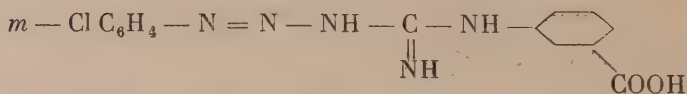
m-chlorobenzènediazo-guanidinobenzène, P. déc. : 215°.



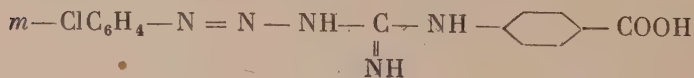
p-nitrobenzènediazo-guanidino-p-toluène, P. déc. 162-164°.



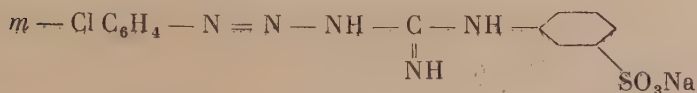
Acide m-chlorobenzènediazo-guanidino-m-benzoïque, P. déc. : 115°.



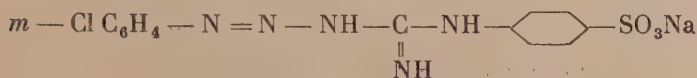
Acide m-chlorobenzènediazo-guanidino-p-benzoïque, P. déc. : 123-225°.



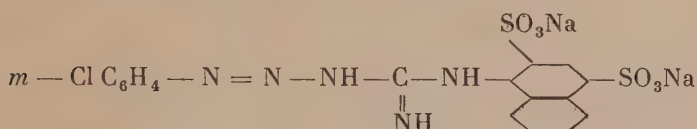
m-chlorobenzènediazo - guanidinobenzène - m-sulfonate de sodium, P. déc. : 140°.



m - chlorobenzènediazo - guanidinobenzène - p-sulfonate de sodium, P. déc. : 170°.

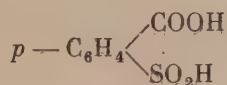


m - chlorobenzènediazo - guanidino - 1 - naphthalène-2,4- disulfonate de sodium, P. déc. : 160°.

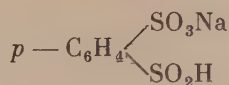


3° Acides sulfiniques.

Acide benzènesulfinique - p - carboxylé, P. F. : 202-203°.



Sel monosodique de l'acide benzènesulfinique-p-sulfoné.

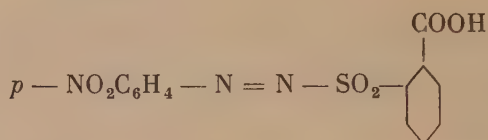


Sel monosodique de l'acide 2.6 sulfonaphtalène-sulfinique.

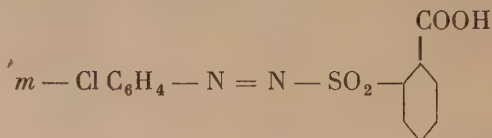


4° *Diazosulfones.*

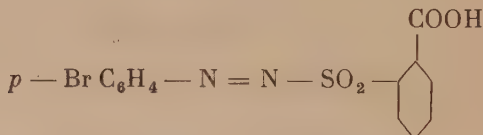
p - nitrobenzènediazophénylsulfone - o - carboxylée,
P. déc. : 128-129°.



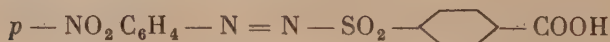
m - chlorobenzènediazo - phénylsulfone - o - carboxylée, P. déc. : 118-120°.



p - bromobenzènediazo - phénylsulfone - o - carboxylée, P. déc. : 103°.



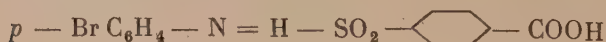
p - nitrobenzènediazo - phénylsulfone - p - carboxylée, P. déc. : 139°.



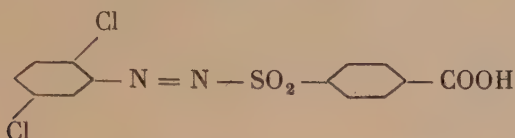
m - chlorobenzènediazo - phénylsulfone - p - carboxylée, P. déc. : 136-137°.



p - bromobenzènediazo - phénylsulfone - p - carboxylée, P. déc. : 156°.

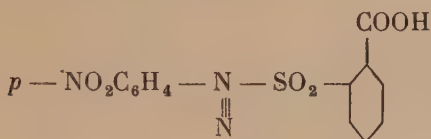


2.5 - dichlorobenzènediazo - phénysulfone - p - carboxylée, P. déc. : 178°.

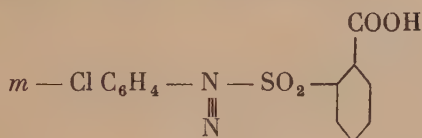


5° Sulfates de diazonium.

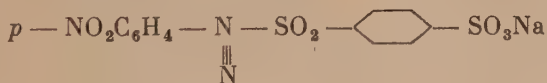
o - carboxy-benzènesulfinate de p - nitrophényldiazonium, P. déc. : 153°.



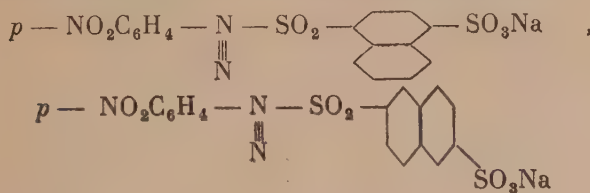
o - carboxybenzènesulfinate de m - chlorophényldiazonium, P. déc. : 128-130°.



Sel de sodium de l'acide p-sulfo-benzènesulfinate de p-nitrophényldiazonium.

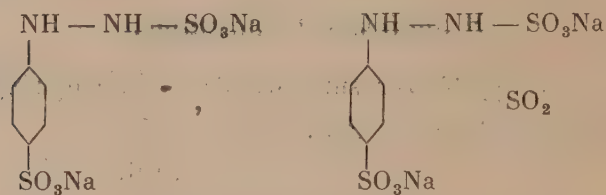


Sel de sodium des acides 1.4- et 2.6- sulfonaphthalène-sulfates de p-nitrophényldiazonium.

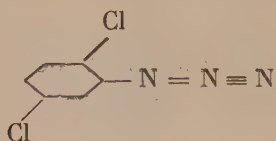


6° *Sous-produits.*

Sel disodique de l'acide N-sulfo-p-phényldrazine-sulfonique et son produit d'addition avec l'anhydride sulfureux.



2.5-dichlorobenzènediazoïmide, P. F. : 27-28°.



DEUXIÈME THÈSE

Propositions données par la Faculté :

L'Isomérisie des diazotates

Vu et approuvé :

Paris, le 18 mai 1934.

Le Doyen de la Faculté des Sciences,

CH. MAURAIN.

Vu et permis d'imprimer :

le Recteur de l'Académie de Paris,

S. CHARLÉTY.

818. — Imp. Jouve et Cie, 15, rue Racine, Paris. — 6-1934
